



De los Álcalis del Comercio a los Métodos Iodométricos: Contribuciones Farmacéuticas al Desarrollo del Análisis Volumétrico

Memoria que presenta Purificación Sáez Plaza, Licenciada en
Química, para optar al Grado de Doctora por la Universidad de
Sevilla

Sevilla, Octubre 2015



Departamento de Química Analítica
Universidad de Sevilla

AGUSTIN GARCIA ASUERO, Catedrático de Universidad, Director del
Departamento de Química Analítica de la Universidad de Sevilla

CERTIFICA:

Que D^a Purificación Sáez Plaza ha realizado bajo su dirección, en el
Departamento de Química Analítica de la Universidad de Sevilla (Facultad
de Farmacia), el trabajo que presenta para optar al Grado de Doctora, y que
se titula

“De los Alcalis del Comercio a los Métodos Iodométricos: Contribuciones
Farmacéuticas al Desarrollo del Análisis Volumétrico”

por lo que se AUTORIZA la presentación de la Tesis Doctoral.

Y para que conste firmo la presente certificación en Sevilla, a nueve de
octubre de dos mil quince

.

Dr. D. Agustín García Asuero

Siempre a la memoria de mis padres
A la otra parte de mi equipo

AGRADECIMIENTOS

- Al Dr. D. Agustín García Asuero, por la confianza en mí depositada, haciendo posible lo que parecía no llegar a buen fin.
- Quisiera agradecer también a las compañeras del laboratorio, tanto a los que estáis como a las que se marcharon, por la ayuda personal y a nivel de las nuevas tecnologías.
- Gracias a todas las personas que me quieren y que me han ayudado sobre todo en este último año.
- A mis hijos Puri, Agustín e Irene
- Y como no...por la sonrisa de mis nietos: Tomy, Manuel y Candela
- Por supuesto a mi familia por su ilusión y por estar ahí en todo momento.

¡ Gracias a todos¡

INDICE

CAPITULO I: LA INDUSTRIA DE LOS ALCALIS Y DEL BLANQUEO Y EL ANALISIS QUIMICO EN EL PERIODO PREVIO A DESCROIZILLES	1
Materiales de partida en la era preindustrial	2
La barrilla	17
La sosa sintética	26
El proceso de blanqueo	43
Primeros antecedentes: Geoffroy le Cadet y el examen del vinagre	45
La industria de los álcalis y del blanqueo: Home y Lewis	46
Francis Home	48
William Lewis	56
Estudio de las aguas minerales	63
Investigaciones científicas	63
Mejora de la producción de salitre	65
Consideraciones finales	65
Bibliografía	69
 CAPITULO II: DE LOS ALCALIS DEL COMERCIO A LOS METODOS IODOMETRICOS: CONTRIBUCIONES FARMACETUCIAS AL DESARROLLO DEL ANALISIS VOLUMETRICO	 85
Introducción	85
De los álcalis del comercio y del blanqueo de fibras textiles	103
François-Antoine-Henry Descroizilles y Louis Joseph Gay-Lussac	113
De la antigua historia de los métodos iodométricos	126
La aportación húngara: Károly Than y Lajos Winkler	161
Johan Gustav Christoffer Thorsager Kjeldahl	173
Algunas contribuciones farmacéuticas no reseñadas en el texto	181
Izak Maurits Kolthoff	187
De los primeros textos de análisis volumétrico	190
Oxidación de etanol por dicromato y brotación de fenol: historia de dos reacciones	205
Determinación de etanol	205
Determinación de fenol	210
Comentarios sobre ambas reacciones	213
Consideraciones finales	214
Bibliografía	216
CONCLUSIONES	245

CAPITULO I

LA INDUSTRIA DE LOS ALCALIS Y DEL BLANQUEO Y EL ANALISIS QUIMICO EN EL PERIODO PREVIO A DESCROIZILLES

En este capítulo se pasa revista al desarrollo histórico del análisis volumétrico desde sus inicios hasta Descroizilles, destacando la importancia que tuvo el mismo en la evolución de la industria de los álcalis y del blanqueo de fibras textiles, haciendo especial hincapié en las figuras de Francis Home (1720-1813) y Willian Lewis (1708-1781), dado su perfil farmacéutico, y la naturaleza de sus contribuciones. La química, como queda puesto de manifiesto, juega un papel vital en los comienzos y en el desarrollo de la revolución industrial. Los analistas académicos contemplan el análisis como un medio de probar la teoría química, e.g., la afinidad, mientras que en el campo de las necesidades industriales el análisis juega un papel de servicio. Las innovaciones no surgen como consecuencia de la incertidumbre en la disponibilidad de materiales y/o la dificultad de acceso a tierras para exposición de los tejidos en el proceso de blanqueo, sino por la lentitud con que se lleva a cabo éste en sí mismo. El crecimiento de la química del siglo XVIII va paralelo con el crecimiento de la manufactura química.

INTRODUCCION

El término volumetría es familiar y se describe como el proceso analítico en el que el componente buscado se determina por su capacidad para tomar parte en un proceso químico. En dicho proceso, se añade reactivo valorante a una disolución hasta que se juzga que una reacción es completa (Beck, 1997; Felber, 2003; Johansson, 1988; Terra y Rossi, 2005). La volumetría es uno de los dos métodos especiales existentes para determinar la composición química, basados en reacciones químicas (método primario), pudiendo utilizarse tanto a niveles metrológicos como de trabajo (King, 1997) siendo además uno de los métodos de análisis más ampliamente utilizados. Un ejemplo de sus aplicaciones más recientes puede verse en el “review” de Asuero y Malinowski (2011).

La necesidad de la industria de disponer de métodos rápidos para la determinación de ácidos, álcalis, carbonatos e hipocloritos se convirtió en el motor del desarrollo de la volumetría en sus inicios (Szabadvary, 1976). De hecho, el crecimiento de la química en el siglo XVIII fue paralelo con el correspondiente crecimiento de la industria química. Antes de Dalton no existía la base de la teoría atómica sobre la que sustentar los principios del análisis volumétrico. Este hecho sin embargo no obró en contra de la idea imperante de que una cantidad particular de sustancia A podía reaccionar con una cantidad dada de sustancia B. Esto es, una especie de principio de equivalencia aceptado como un hecho de

naturaleza y que no necesitaba justificarse sobre bases teóricas (Stephen, 1980; Beck, 1994; Page, 1999).

Uno de los padres de la estequiometría, Carl Friedrich Wenzel (1740-1793), natural de Dresden y cuya formación transcurre primero en Hamburgo y después en Ámsterdam, donde estudia cirugía y farmacia, establece (Wenzel, 1777, 1782, 1800) en su obra principal, cuya tercera edición fue anotada por Hieronymus Grindel, un boticario de Riga :

“It is necessary that any possible combination of two bodies always be in the most exact relationship with every other one”

MATERIALES DE PARTIDA EN LA ERA PREINDUSTRIAL

Las prácticas químicas se pierden en la noche de los tiempos. Sales ácidos y álcalis se han conocido y utilizado antes (Park y Glouberman, 1932) de comprender su verdadera naturaleza. Hacia la mitad del siglo XVII se establecen unas cuantas tecnologías químicas (Rowe, 1998) en pequeña escala, datando algunas de ellas desde la antigüedad

- Fundición de minerales de cobre, hierro, plomo y estaño; quema de cal.
- Producción de alcohol por fermentación
- Extracción de álcalis a partir de materiales vegetales- cenizas de soda (Na_2CO_3) de plantas marinas; potasa (K_2CO_3) de plantas terrestres
- Preparación de álcalis cáusticos (NaOH y KOH) por tratamiento de cenizas de soda y potasa con cal (CaO o Ca(OH)_2)
- Jabón
- Vidrio
- Alumbre
- Producción de nitro o salitre (KNO_3) para pólvora: manufactura por oxidación de materia orgánica nitrogenada enclada, y reacción del $\text{Ca(NO}_3)_2$ resultante con potasa (el salitre de Chile solo fue accesible a partir de 1825)
- Preparación de ácido sulfúrico (aceite de vitriolo) por destilación del vitriolo verde ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) obtenido por oxidación al aire de la pirita humedecida (FeS_2).

La más conocida de las sustancias químicas quizás sea la sal común (Porter, 1996), o su disolución acuosa denominada salmuera. La sal ocupa una posición relevante en la historia de la humanidad (Kurlansky, 2003; Le Couteur y Burrenson, 2004), por variados motivos. Si somos buenos somos “la sal de la tierra” (Mateo 5:13), y nuestros inferiores se sientan en la mesa “lejos de la sal”. Se habla de perder el salario, que a menudo se pagaba antiguamente con sal. El año 77 a.c. Plinio en su Historia Natural describe la purificación del oro con ayuda de la sal. La sal no es sólo común y abundante, sino que es una de las sustancias químicas más estables. Y es así porque está constituida por dos

de los elementos químicos más reactivos: sodio y cloro. Ambos soda (carbonato sódico) y cloro, junto con los ácidos sulfúrico y clorhídrico son productos químicos (Wolff, 1974) que revisten una gran importancia desde un punto de vista industrial.

El cloro fue descubierto en 1774 por Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), aunque no fue catalogado en principio (Asuero, 2008; Scheele y otros, 1938) como elemento. Debido a sus propiedades fuertemente oxidantes, la mayor parte de los químicos, incluido Lavosier, pensaban que contenía oxígeno, por lo que se le denominó ácido muriático oxigenado (e.g., Berthollet, 1796). Davy demuestra su naturaleza elemental en 1810, dando al traste con la teoría de la acidez de Lavoisier (Weeks, 1932), y propone para el elemento el nombre de clorino (del griego *chloros*, verde amarillento). En 1812, Gay Lussac cambia el nombre por el de cloro. Algunos prestigiosos científicos, entre ellos Berzelius, se negaron a admitir la evidencia, y se cuenta que cuando Ana, su cocinera, notó un día (A.W.H., 1882) que el frasco que estaba lavando olía a “ácido muriático oxidado”, Berzelius le contestó: “Ana, no debe hablar más de ácido muriático oxidado; a partir de ahora debe decir cloro”.

El uso del cloro, aunque más nuevo, y más peligroso que la soda, se difundió mucho más rápidamente que ésta, fundamentalmente porque contribuyó (Wolff, 1974) al incremento de la producción industrial en mayor grado. El papel inicial del cloro se restringió durante muchos años, tras los trabajos de Berthollet a sus aplicaciones como agente de blanqueo (introducido también por Watt en Inglaterra, discípulo de Berthollet, y de Black), hasta que sus propiedades antisépticas fueron descubiertas y sustanciadas. Un capítulo desagradable en la historia del cloro se desarrolló durante la Primera Guerra Mundial cuando sus propiedades venenosas institucionalizaron el concepto de guerra química. Sus derivados se utilizan (Fauvarque, 1996) como compuestos antidetonantes en gasolina, cloruro de polivinilo y gases refrigerantes.

Scheele, natural de Stralsund, principal ciudad de la entonces Pomerania sueca, boticario en Goteborg, Malmö, Stockholm, Uppsala y Köping (Cap, 1863), es quizás uno de los más eminentes (Urdang, 1942) químicos. En una corta vida, abunda en todas las ramas de la Química, (como Mozart en la música) y lega una huella indeleble a la posteridad. Scheele provenía de una tradición química farmacéutica (Fors, 2003) con hondas raíces arraigadas en un amplio contexto cultural alemán. Sus propias palabras denotan el orgullo que siente (Lundgren, 1988; Urdang, 1942, p. 13) por su profesión:

“I am doing my chemicals research only as a sideline in order not to neglect my duty in my apothecary shop”

escribe (18 de marzo de 1784) en una carta destinada a Wilcke, Secretario de la Real Academia Sueca, de la que llega a formar parte a la temprana edad de 32 años.

CURSO CHIMICO

DEL DOCTOR NICOLAS LEMERY,

EN EL QVAL SE ENSEÑA EL MODO DE HAZER LAS
Operaciones mas usuales de la Medicina, con un Methodo facil, y con
Reflexiones sobre cada Operacion, para la instruccion de los
que se quieren aplicar à esta Ciencia.

TRADUCIDO DEL IDIOMA FRANCES EN EL CASTELLANO;
y añadido por DON FELIX PALACIOS, Socio de la Regia Sociedad
Medico-Chimica de Sevilla, y Boticario en esta Corte.

T NUEVAMENTE ILUSTRADO
CON VN FLORILEGIO THEORICO-PRACTICO
SEGUNDO, CURSO CHIMICO,

POR D^N JOSEPH ASSIN Y PALACIOS DE ONGOZ, BOTICARIO
Coligial del Antiquo Colegio de Boticarios de la Ciudad de Zaragoza.

DEDICASE

AL DOCTOR DON MATHEO DE MENDOZA, MEDICO
y Ciudadano de la Ciudad de Calatayud.



Año

1707.

En Zaragoza: Por DIEGO de LARVMBE, Impressor,
a costa de Joseph de Mendoza, Mercader de Libros, à la Plaza del Infancia.

Digitized by Google

FIG. 1. Portada de la traducción española de la obra de Nicolas Lemery

Scheele, interroga a la naturaleza, único libro, según Dumas, donde aprende y estudia el "Cours de Chymie" (Fig. 1) de Nicolás Lémery (autor de la primera Farmacopea Universal), que data de 1675 (Lémery, 1707):

“La mayor parte de los Autores que han escrito de la Chimica, han hablado con tanta obscuridad, que parece pusieron su conato en que no los entendiesen. Pudiese dezir, que lograron su intento, pues esta Ciencia ha estado escondida por muchos siglos, y ha sido conocida por muy pocas personas...

Pongo en el fin de cada operacion las observaciones, que me han parecido necesarias, no teniendo mas opinión que la que se funda sobre la experiencia”

En los doscientos años que siguieron a la fundación de la Cátedra de Química del “Jardin du Roi” (1648), posteriormente conocido como “Jardin des Plantes”, y desde 1792 sede del Museo de Historia Natural, el progreso de esta ciencia, estuvo íntimamente ligado a la labor de muchos químicos eminentes que trabajaron en aquella institución (Constant, 1952; Planchon, 1897), ya como profesores, ya como encargados del trabajo experimental (démonstrateur du Roi). Lémery, los hermanos Ruelle, Macquer, Gay Lussac y Chevreul, entre otros, prestaron allí sus servicios, y en una época posterior Frémy y Moissan, farmacéuticos, trabajaron sobre el fluor en dicha Institución.

"Je ne me préoccupe d'aucune opinion, qu'elle ne soit fondée sur l'expérience", de tal forma que como indica Dumas (1836, p. 96; 1878, p. 105):

“En un mot, toutes les fois qu'il s'agit que des faits, Schéele est infaillible”

En su trabajo más importante, “De Magnesia Nigra”, publicado en 1773, Scheele da cuenta (Fors, 2003, pp 179-190) de la obtención de cuatro nuevos elementos químicos:

“Analizando la magnesia negra (bióxido de manganeso) –a sugerencia de Bergman- descubre el manganeso; al tratarlo con ácido sulfúrico obtiene el oxígeno (lo había obtenido previamente calentando el óxido mercúrico al mismo tiempo y por el mismo método que Priestley), y al someterla a la acción del ácido clorhídrico revela la existencia del cloro al que llama ácido muriático deflogisticado. Estudia las impurezas de este mineral y descubre la tierra pesada o barita, y finalmente, al calentarlo con hidróxido de potasio obtiene el manganato correspondiente (camaleón mineral) que por la acción de los ácidos da el permanganato potásico, KMnO_4 ”

A pesar de no ser un teórico, Scheele poseía una gran intuición química, criterio y sentido prácticos (Tiselius, 1968, p.12):

“Det är ju sanningen vi vilja veta, och vad är icke för en ljuvlighet att få tag på den”. (It is the truth we are searching for, and what a delight it is to find it)”

La economía de la madera constituía hace tiempo una necesidad básica (Clow and Clow, 1992) difícil de visualizar hoy día. El derivado de su destilación deshidratada (seca) el carbón vegetal, era un constituyente esencial del único explosivo entonces conocido, la pólvora. El alquitrán y la brea eran indispensables en la construcción naval. La potasa, originada por lixiviación de las cenizas vegetales comunes y evaporación de la disolución en ollas de hierro era esencial (Clow y Clow, 1992; Robert III, 1972) en las manufacturas del jabón (blando), vidrio, alumbre y salitre (nitrato de potasio, KNO_3).

La palabra “Lixivium”, usada por los antiguos romanos, se deriva de “Lix”, y significa una lejía hecha con cenizas. “Lixa”, otro término latino, indica un trabajador de cenizas, y esto constituye en sí mismo (Parker 1820, II, p. 56), una prueba de la antigüedad de este arte. El general romano Marcus Terencio Varro, cuenta en el siglo I como los habitantes del Rhin se procuraban a partir de la madera un sustituto de la sal marina. En las excavaciones de Pompeya se ha descubierto, transcurridos 1700 años, una tienda de jabón, hechos con aceite y álcali, en buen estado.

La minería y el trabajo del metal también contribuyeron en Inglaterra al agotamiento o merma de los bosques, por lo que el abastecimiento de potasa interno tenía que suplementarse con la importación de materiales alcalinos, bien de cenizas de hierbas (plantas) o de madera en forma cruda o de potasa y “pearlash” en forma refinada. En el litoral mediterráneo, se obtenía álcali crudo (barrilla) quemando la planta “Sal Solasada”, particularmente en la costa oriental de España donde se cultivaba en la Huerta de Murcia (Fernández Pérez, 1998; Hernández, 2004; Jacobs, 1621; Kirwan, 1789; Sala, 2003).

La soda natural o trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se presenta como depósitos naturales, e.g. en Egipto (Lucas, 1932) o en las proximidades de Debretzin (Hungría). Descroizilles (1806) en su trabajo sobre los Alcalis del Comercio hace referencia a eflorescencias de carbonato de soda en los arcos de “Pont-neuf” en París, en los “cellars” de Dieppe y otros lugares marítimos. El natron es una mezcla natural de sales (carbonato y bicarbonato de sodio, sulfato de sodio y cloruro de sodio; jamás contienen nitratos o nitritos, aunque sí impurezas al nivel de trazas), que se forman en condiciones climatológicas y geológicas muy particulares. Desarrolla en el agua salinidades extremas (muy superiores a la de la sal), dada su gran solubilidad, y elevados valores de pH. Los depósitos de Egipto contienen Na_2CO_3 , CaCO_3 , NaCl y trazas de óxido de cobre, responsable del bello color azul (Ashtor y Cevdalli, 1983) del vidrio del antiguo Egipto. Al comienzo del siglo I aC el natron se embarcaba desde Alejandría a los puertos de Palestina para la manufactura del vidrio en Galilea. Se encuentran referencias del uso medicinal del natron (Josset, 1996; Sapsford, 2009) en los antiguos egipcios, griegos y romanos. Pero en la Edad Media y más tarde, los carbonatos alcalinos se obtenían de la combustión de madera o plantas. La palabra natron proviene (Esteban Santos, 2010; Josset, 1996) de las raíces asiria (nitiru y nitru), hebrea (nether), siria

(nethra), griega (litron y nitron), latina (natrium), arabe (natrum) y francesa o española (natron). Con posterioridad da origen al símbolo químico del sodio, Na.

Leigh (1684) comenta sobre el natron egipcio:

“There is a town in Aegypt called Nitria which gives name to the nitrian Desert, where there is a Lake called Latron.../ from the bottom of this Lake this sort of Nitre called Natron ariseth to the top (as they do aprehend) and there by the heat of the sun condenses into this kind of substance...”

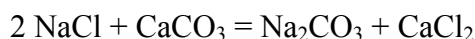
En este lugar desértico, de fundación del monaquismo y entendido como escuela de santidad (Gorsse, 2006), sitúa Lope de Vega las primeras escenas de “El Cardenal de Belen”.

En 1798 Berthollet, uno de los 151 miembros de la Comisión de Artes y Ciencias que acompaña a Bonaparte a Egipto (Gilliapie, 1989; Weller, 1999), líder junto con Monge de dicha expedición científica, que opera allí durante tres años, observa un lago salado cuyas orillas están invadidas de sosa (Na_2CO_3). Las observaciones (Berthollet, 1800a, 1800b), que se publican en el “Journal de Physique, de Chimie et d’Histoire Naturelle”, y en las “Memoirs relative to Egypt”, comienzan:

“La vallée des lacs de natron présente des objets dignes d’une attention particulière. C’est un vaste laboratoire où la nature prépare une immense quantité de soude, dont l’emploi, sous le nom de natron ; remonte aux premiers temps de l’histoire. On n’a que la peine d’aller recueillir ce sel pour l’usage des arts ; et il pourroit probablement suffire à tous les besoins de la métropole en ce genre”

“The valley of the natron lakes presents several objects worthy of particular attention. It is a vast laboratory where nature prepares an immense quantity of soda, the use of which, under the name of natron, goes back to the earliest records of history, and for little more than the expense of collecting and carriage, the whole demand of the modern country may be supplied”

En el laboratorio, la sal no se transforma espontáneamente en NaOH; se produce el proceso inverso. En el lago abundan los dos reactivos, la sal y el carbonato cálcico depositado en el fondo, eliminándose los dos productos de manera continua, pues el cloruro cálcico se drena a través del suelo y la sosa se deposita en las orillas (Berthollet, 1800, p 7)



“Le terrain dans lequel s’opère la décomposition du sel marin contient toujours une proportion considérable de carbonate du chaux, et toujours nous l’avons trouvé très-humide. Il paroît donc certain que c’est le carbonate de chaux qui opère la décomposition du muriate de soude, avec

lequel il se trouve en contact au moyen de l'humidité et de la chaleur : il se trouve aussi dans tout le terrain..."

"Comme le muricate de chaux, qui résulte de la décomposition du muriate de soude, est très-déliquescent, il doit se perdre profondément dans l'intérieur du terrain, jusqu'à ce qu'il rencontre des causes de décomposition".

Esta observación, será el punto de partida de su famosa teoría de las afinidades, como ya adelanta el propio Berthollet en una nota a pié de página, que marca un hito en la historia de la química (Bensaude-Vincent y Stengers, 2001; Laissus, 1998). Descroizilles (1806; 1807), al final de la primera parte de su trabajo sobre los álcalis del comercio, se aventuró, en concreto, a dar un probable origen del natron, aunque su explicación era incierta.

En estado natural el natron contiene carbonatos en estado hidratado: natron $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ o trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Los cristales así formados pueden perder agua por evaporación progresiva en el clima extremadamente cálido y seco (nueve meses al año) de Egipto. Al perder el agua el natron, los cristales se separan y abren provocando su eflorescencia con producción de lo que se denomina flor de natron. La presencia de bacterias halófilas (Josset, 1996) es la responsable de la formación de carbonatos y bicarbonatos cuya formación espontánea es muy difícil; estos precipitan en presencia de calcio y magnesio, pero forman en su ausencia sales de sodio, que son relativamente lábiles. Este hecho explica el carácter periódico de la recolección del natron en la antigüedad. Aunque los complejos procesos hidrológicos y geoquímicos que conducen a la separación de iones y cristalización son bien comprendidos, los procesos microbiológicos (Grant, 2006) juegan un papel aun no del todo comprendido.

Berthollet (1800, p. 6) analiza diferentes muestras de natron en base a la cantidad de ácido clorhídrico que requieren para su neutralización:

"Nous avons pris sans choix des échantillons de natrons dans différents emplacements autour des lacs ; nous en avons soumis à l'essai un poids déterminé ; on l'a dissous ; on a filtré la dissolution, séché la terre qui est restée sur le filtre, saturé la partie alkaline du liquide, et comparé la quantité d'acide muriatique qu'a exigée sa saturation avec celle qu'exige un poids égal de carbonate de soude, pourvu de son eau de cristallisation. On donne dans un tableau les résultats de cette épreuve, qui a été faite avec soin par le citoyen Regnault".

Beudant (1822, p. 260) alude en referencia a los lagos de Natron de Hungría al parecido con capas de nieve lo que motiva su denominación de Lagos Blancos.

"Natron, which in Hungary is named Szek só (sel de latrine), because it was at first confounded with saltpetre, occurs in great abundance in the neighbourhood of Debretzin, where it is contained in solution in the marshes and lakes which extend on all sides into the plain. It is found all

along, in greater or less quantity, from the plains of Szathmar to those of the counties of Bacs and Pest, as well as in those of Stuhlweissenburg and of Oedenburg; but it is more particularly between Debretzin and Nagy-varad that it has long been obtained, in lakes which dry up in summer, and where it also effloresces at that season on the surface of the ground. These saline efflorescences, which in the middle of summer resemble heaps of snow, have given rise to the name of white lakes (Féjer to) which is applied to those marshes. They are renewed at the end of three or four days after being removed; so that, during the whole summer season, considerable quantities are collected, which are afterwards carried to Debretzin, as well as for the manufacture of soap as for exportation“.

La historia de la sosa y de la potasa están íntimamente ligadas, como se desprende de esta nota a pie de página en uno de los trabajos de Payen (1866)

“Il est presque impossible de faire l’histoire de la soude sans parler de la potasse ; c’est ce qui nous arrivera souvent dans le cours de cette étude. Ces deux corps sont tout à fait similaires et peuvent être substitués l’un à l’autre dans une foule d’usages industriels. Il y a cependant des applications spéciales à chacun d’eux. Tandis que certains sels de potasse sont en effet *déliquescents*, comme le carbonate, c’est-à-dire qu’ils attirent l’humidité et se liquéfient à l’air, plusieurs sels de soude, le sulfate entre autres, sont *efflorescents* et se réduisent spontanément en poudre au lieu de se liquéfier. Le nitrate ou azotate de potasse toutefois résiste mieux à l’humidité que le nitrate de soude. On emploie donc la potasse, à l’exclusion de la soude, pour la préparation du salpêtre destiné à fabriquer la poudre, qui redoute l’humidité”.

Mientras España era el máximo productor de barrilla, los fríos bosques de coníferas de las regiones continentales de Europa eran el depósito a través del cual las industrias británicas insulares se hacían con las cenizas de madera. Los centros comerciales (Barker et al., 1956) de Riga, Danzing y Könisberg, eran célebres. El autor del primer tratado científico sobre la preparación de potasa (Mitchell, 1749), refiere en el Parlamento Británico que su trabajo estaba basado en información procedente de Suecia y Rusia. Inglaterra acude también a la América Colonial para satisfacer las necesidades de abastecimiento.

Ya en 1751 el Parlamento británico incentivó este comercio a través del “Act for encouraging the making of Pott ashes and Pearl ashes in the British Plantations in America”. El cese de impuestos sobre las cenizas importadas de las Colonias Británicas (Browne, 1926) estimuló a la “Society for the Promotion of Arts, Manufactures and Commerce, bajo la Presidencia de Benjamin Franklin (1706-1780) durante su estancia en Londres en 1757, a promover la producción de potasa en las colonias británicas de Norteamérica e Indias Occidentales.

El comercio europeo de la potasa se vio afectado (Gittins, 1966) adversamente por la Guerra de los Siete Años (1756-1763). La Sociedad de Artes comenzó a ofrecer un Premio por la Potasa durante esta contienda, y fue en su quinto año al cesar temporalmente los importes de potasa americana, cuando los fabricantes británicos pidieron a los Comunes la exención del impuesto sobre la sal. En 1780, la idea de sintetizar soda a partir de la sal marina flotaba en el ambiente y era conocida por un círculo amplio de personas (Barona et al., 2003; Bertomeu Sánchez y García Belmar, 2006). James Watt (1736-1819), ingeniero y químico, había intentado durante varios años (década de 1760) obtener sosa en vano mediante un método que usaba sal común y cal como ingredientes, la teoría del cual había sido formulada por Black (Dorn, 1976, p 197), condenado al fracaso, ya que no permitía fabricar grandes cantidades (Hall, 1973; Puch y Hudson, 1985).

Actualmente, la mayor parte de la potasa se obtiene de depósitos minerales existentes en Strassfurt, Alsacia o Searles Lake (California) donde la potasa originalmente presente en las rocas ígneas se disuelve por el agua de lluvia, concentrándose por evaporación posteriormente. En España existen depósitos de potasa en los que está acompañada de silvinita (KCl) y carnalita ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Hasta la última parte del siglo XVIII, la potasa (carbonato potásico) o álcali vegetal era mucho más importante que la soda (carbonato sódico). Se obtenía a partir de las cenizas de madera, y su abastecimiento se redujo, como consecuencia de la expansión de las industrias metalúrgicas (Gillispie, 1971) y de la demanda motivada por el crecimiento del comercio textil y de la manufactura del jabón y del vidrio. La potasa se produce también a partir de las cenizas de variados materiales: ortigas, cardos, cicuta, arbustos de enebro, tajo, coníferas, helecho. William Cullen (1710-1790) investigó la posibilidad de obtener cenizas a partir de las algas, aunque al no ser más baratas que las procedentes de otras fuentes, su producción sólo se incrementa cuando la madera escasea, llegando a convertirse entonces en la ocupación más dominante de las Highlands y las Islas (Macaskill, 2006).

La producción del kelp (palabra de origen incierto), a partir de la incineración de las algas pardas del orden Laminariales y Fucales, fue introducida en las Highlands de Escocia en 1730 por Macseod (Parkes, II, 1820, p. 88), y comienza en las Hébridas en esa década (Rackwitz, 2007). Esta llegó a convertirse en uno de los negocios más importantes y lucrativos de las costas occidentales en la segunda mitad del siglo XVIII, a pesar de que esta industria no recibió subsidios públicos y se desarrolló independientemente del estado. La producción de kelp es un proceso de labor muy intensivo y la industria del kelp tuvo un elevado impacto (Rackwitz, 2007) en el desarrollo económico y social de las Highlands y de las Hébridas. Las algas marinas, materia abundante, barata y regenerativa, se recogen en las playas o se cortan de las rocas a la que están adheridas en la bajamar. El proceso de recogida, secado y quemado

de las algas, no requiere de un equipo sofisticado, ni de conocimientos especiales, y el producto, una vez preparado, era fácil de exportar.

El kelp era una mezcla de sales cuya proporción difería dependiendo de su fuente, y cada fabricante (Russel, 2000, p. 48) adquiría en el mercado el tipo de producto que mejor satisfacía sus necesidades. Los jaboneros preferían el que contenía un 25% de sal común, mientras que los vidrieros se decantaban por aquellos que contenían una gran proporción de sulfato de magnesio o cloruro potásico, como los comerciantes de alumbre. Era un agente fertilizante que también encontraba empleo en la agricultura. El kelp escocés se vendía en grandes cantidades a las manufacturas químicas en Tyneside y Merseyside.

La producción de kelp declinó sustancialmente tras la eliminación de los tasas aduaneras de las importaciones de barrilla. Tras el descubrimiento del yodo por Bernard Courtois (1777-1838) volvió a adquirir importancia (Wisniak, 2003), dado el inmenso valor que adquiere este elemento en medicina y fotografía. Bernard Courtois nació en Dijon, donde su padre era preparador del curso de química que Guyton de Mourceau impartía en esta Ciudad. A la edad de 18 años se coloca (durante tres) en Auxerre en la farmacia de M. Fremy, futuro abuelo del eminente químico Edmund Frémy (1814-1894), que identifica el ácido palmítico en el aceite de palma, en 1840. La historia del elemento yodo mezcla ingredientes tales como (Rosenfeld, 2000) prácticas antiguas, recetas secretas, descubrimientos científicos accidentales, rivalidad profesional y usos médicos, con el telón de fondo de las contiendas bélicas en el desarrollo de la ciencia. Quizás no exista otro elemento que sea tan fácil de descubrir (Wahab, 2009) siguiendo el método original, como el yodo. Desde 1968, un anfiteatro de la actual Facultad de Farmacia de Dijon lleva el nombre (Guyotjeannin, 1995) de Bernard Courtois.

En las zonas costeras de Bretaña y a escasa profundidad se encuentran bosques de algas (mucus, Laminaria y otras algas pardas) “varech” o en español “fuco”, que son arrastradas a la playa por las olas y mareas (Weeks, 1956), y recogidas en la bajamar. La denominación de varech se deriva de una antigua palabra Normanda, que procede del inglés “wrack” o “wreck”. Para otros su origen es escandinavo, expresión que literalmente significa “arrojado por el mar” (Wisniak, 2002; 2001). En la industria del salitre se utilizaba la madera, rica en potasio, para transformar el nitrato de calcio, difícilmente cristalizable, en nitrato de potasio. Courtois reemplaza (Rabiant, 2008) las cenizas de madera, más caras, por cenizas de varech, ricas en potasio y sodio, más baratas.

Por ignición y extracción de las cenizas con agua, se obtienen las aguas madres (“salin de varech” o “sosa de varech”), que se concentran por evaporación (comienza a precipitar el cloruro sódico, y después lo hacen el cloruro y sulfato potásicos). Las cenizas contienen numerosos aniones, algunos molestos como los sulfuros. La adición de ácido sulfúrico destruye los compuestos de azufre presentes en las aguas madres, y

un día Courtois, al emplearlo en exceso, observó con asombro (Weeks, 1956, p 738) como se formaban hermosas nubes de vapor violeta, con un irritante olor parecido al del cloro, que condensaba sobre objetos fríos originando cristales oscuros de lustre acerado, metálico.

Courtois advierte la presencia de un nuevo elemento, dadas las propiedades de la sustancia, pero al estar su laboratorio mal equipado, y tener que atender su propio negocio, ruega a sus paisanos Clement y Desormes, que prosigan las investigaciones y anuncien el descubrimiento. Antes del anuncio del descubrimiento de Courtois, Clement invitó a Gay Lussac a investigar la nueva sustancia que también mostró a Chaptal y Ampere. Una de las muestras que Courtois había distribuido cayó en manos (Cap, 1851; Swain, 1999) de Humphry Davy que se encontraba accidentalmente en Francia, y que estaba viajando a Italia, junto a Faraday. De hecho, como comenta el propio Davy (1814), fue Ampère el que le pasó la muestra de yodo

“M. AMPERE had the goodness to give me some of this substance, and M. CLEMENT having requested me to submit it to some analytical tests, I made several experiments upon it, which convinced me that it was a new substance undecomposed in any of the circumstances to which I was able to expose it; and that the acid formed in processes upon it was not muriatic acid, but a new acid possessing a sticking resemblance to that body”

La naturaleza elemental del iodo fue demostrada por Davy y Gay Lussac, independientemente, en 1813. El químico francés propuso el nombre de iodo para el nuevo elemento (del griego “ioeidés”, violeta) y el científico inglés (Davy, 1814, p. 191) “iodino”:

“The name *ione* has been proposed in France for this new substance from its colour in the gaseous state, from $\iota\omicron\nu$, *viola*; and its combination with hydrogen has been named *hydroionic acid*. The name *ione*, in English, would lead to confusion, for its compounds would be called *ionic* and *Ionian*. By terming it *iodine*, from $\iota\omicron\delta\eta\varsigma$, *violaceus*, this confusion will be avoided, and the name will be more analogous to chlorine and fluorine”

habiendo prevalecido el primero (iode; Gay Lussac). Wilhelm Ostwald (1853-1932) selecciona la “Mémoire sur l’iode” (Gay Lussac, 1814) como un ejemplo supremo clásico de la ciencia (Crosland, 1978, pp 85-86):

“One of the first and one of the best monographs of all time on a single element and its most important compounds, and as such it has served as a model for many later pieces of research”

Llegaron casi a establecerse en torno al descubrimiento del yodo litigios de prioridad. Estos incidentes colocaron en una situación muy delicada a Ampère frente a sus colegas

(Wisniak, 2004), al haber suministrado una muestra a un ciudadano de un país que estaba en guerra con Francia. En una carta a Bredin, Ampère se lamenta amargamente (Hofmann, 1996) de estas críticas:

“I certainly see that I will run aground at the Institut, but I cannot resign myself to take the necessary steps and not work to attain positions there. I have real there and my memoir is condemned without examining it. The one of the members whose friendship ought to be the most assured, has approached me, to the point of the gravest insults, about my correspondence with Mr. Davy as a crime: I find myself the butt of scorn from those to whom I have never done any harm, upset to the highest degree about the present and the future, seeing myself perhaps soon without any resource to subsist here; and all this makes up only a very small part of my troubles. They are all kinds, but to whom do I dare complain?... ”

Aunque el descubrimiento del yodo se lleva a cabo en 1811, su uso médico se remonta (Roinet, 1860) a la antigüedad:

“...Les Chinois faisaient usage contre le goitre, depuis un temps impossible à préciser, de plantes-marines et d’éponge ; ...

... Un célèbre médecin de Montpellier, qui professait au 13 siècle, Arnaud de Villeneuve, traitait le goitre et les écrouelles par l’éponge brûlée...

...Les habitants de la Colombie se servent de temps immémorial du résidu ou des eaux-mères de différentes salines, contre le goitre et les affections scrofuleuses. Le docteur Magin Bonet, professeur de chimie à l’université d’Oviedo, a fait connaître récemment que les paysans des Asturies se servent traditionnellement, sous forme de cataplasmes et de décoctions, dans le traitement de plusieurs maladies lymphatiques, au *fucus palmatus*, plant dont on connaît la grande richesse en iode (ver Anon, 1848, p. 119)”.

El kelp permaneció como fuente de yodo en Francia hasta 1921 suministrando (Swain, 1994) unas 50-60 Tm/año. Actualmente el yodo se obtiene como un subproducto de la fabricación de salitre (nitrato sódico) en Chile y Perú (Matignon, 1914; Wisniak, 2001). Los procesos modernos para la producción de yodo a partir del nitrato de Chile y salmueras comenzaron sobre 1850, aunque las algas se usaron como fuente de yodo hasta 1959. Una cuarta parte del yodo mundial, aproximadamente, se obtiene como subproducto de la producción de nitrato de Chile, y el resto, a partir de salmueras (Swain, 1994).

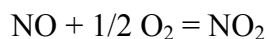
En definitiva, se hacía frente a las dificultades originadas por la escasez y elevados precios de las cenizas alcalinas de tres formas diferentes, a través de la importación organizada, mediante la producción autóctona de cenizas de madera, o mediante la producción de cenizas de algas. La síntesis era una cuarta posibilidad, pero ésta requiere de una consideración aparte.

Debido a las valiosas propiedades del ácido sulfúrico y a la facilidad y bajo coste con que puede ser fabricado, llegó a aceptarse su empleo cuando éste era posible. El ácido sulfúrico se usaba en la manufactura de los sulfatos, ácidos clorhídrico y nítrico, en la obtención de colorantes y en el blanqueo. El ácido sulfúrico es necesario para preparar y transformar las materias minerales y orgánicas, decapar los metales u obtener las sales. En el primer cuarto del siglo XVIII va a producirse en Francia y en Inglaterra la primera Revolución Industrial donde se va a dar respuesta (Guillerme, 2008) a las necesidades de las grandes manufacturas.

La primera preparación exitosa comercial del ácido sulfúrico (Greiling, 1942) se lleva a cabo por Joshua Ward, farmacéutico londinense, en 1736 (mediados de siglo), en Twickenham (Richmon), empleándose vasijas de vidrio de 60 galones). Ward (que está enterrado en la Abadía de Westminster) usaba un proceso descubierto en el siglo XVII por Johan Glauber en el que el azufre se quemaba con salitre (nitrato potásico) en presencia de vapor. Conforme el salitre se descompone, se oxida el azufre a trióxido de azufre que se combina con el agua para producir ácido sulfúrico. Este método “per campanan” (by the bell), para distinguirlo del ácido obtenido (Campbell, 1980; Hall, 1973) por destilación de “copperas” (sulfato ferroso). El precio del ácido se redujo al 95 % (Russel, 2000).

Más tarde una cámara recubierta con plomo ideada por John Roebuck (procedimiento que no patentó), industrial inglés natural de Sheffield (Jardine, 1798), sustituye a las vasijas de vidrio, introduciéndose así el moderno y barato proceso de las cámaras de plomo. Roebuck era un químico bastante hábil, que estudia primero en Edimburgo, donde en el siglo XVIII se dispensaba una buena enseñanza de química (Cullen y Black eran los profesores) a los estudiantes de medicina, y después en Leyden, donde obtiene su doctorado. Roebuck, junto con Samel Garbett, abren un establecimiento en Prestonpans (Escocia), en 1749, que era entonces un centro de fabricación de sal, y además puerto, lo que facilitaba el comercio del ácido sulfúrico (Hall, 1973), una mercancía imposible de transportar sobre las rutas inglesas de aquella época. Esto además facilitaba la importación del azufre, necesario para su obtención.

El método de producción llega pronto a estandarizarse, no requiriendo un gran conocimiento o destreza una vez que la planta era erigida y puesta en marcha. El precio del ácido vitriólico, como entonces se conocía al ácido sulfúrico, se redujo a una cuarta parte de su coste previo (Knight, 1861, p. 55). Gay Lussac determina en 1807 la temperatura óptima de las cámaras para llevar a cabo el proceso, y más tarde en 1827 idea una torre para la recogida de los óxidos de nitrógeno (Szabadbáry, 1978). Clements y Desoremes realizan una interpretación teórica de las reacciones especificando que el óxido de nitrógeno no se consume, sino que actúa como instrumento, describiendo por primera vez (Bensaude-Vincent y Stengers, 2001, p. 213; Brock, p. 250) una reacción catalítica



La importancia de la industria del ácido sulfúrico es reflejada más tarde por Liebig (1859, pp 151-152)

“After these remarks you will perceive that it is no exaggeration to say, we may judge, with great accuracy, of the commercial prosperity of a country from the amount of sulphuric acid it consumes”

y por Payen (1866)

La fabrication de l’acide sulfurique a une telle importance qu’on a pu dire avec vérité: « La prospérité industrielle d’un pays est en raison directe de la consommation d’acide sulfurique que fait ce pays. »

A Roebuck, fundador de la Compañía Carron, situada a orillas del río del mismo nombre, le corresponde el honor de idear el proceso, que patenta en 1762, de conversión del hierro dulce en hierro maleable (Knight, 1861, p. 56), que abarató el coste del hierro, resolviendo un grave problema, ya que el hierro obtenido por efecto de las impurezas procedentes del carbón mineral era frágil y quebradizo, lo que potenció el valor de dicha industria

“...he first brought about that marriage between the neighbours coal and iron which time can never dissolve –that union which made iron “the soul of every other manufacture”

como había manifestado antes Francis Horner, tras inspeccionar una fábrica de acero (Horner, 1843)

“Iron is not only the soul of every other manufacture, but the main spring perhaps of civilized society”

La superioridad de este metal sobre el resto se debe al vasto número de propósitos a los que puede aplicarse ventajosamente, y a las variadas modificaciones a la que es susceptible en el proceso de fabricación. En Carron, en el distrito de Tarber (Stirlingshire) se encontraban los requisitos necesarios (Jardine, 1798) para esta manufactura. Había abundancia de carbón, y de agua. En una distancia de una a diez millas se disponía de mineral de hierro, y cal. La mercancía era asimismo fácilmente transportada a diferentes regiones por mar, y la comunicación con Glasgow le habría una vía fácil para el mercado americano. Roebuck acudió a Smeaton como ingeniero ayudante, e invitó a Watt a experimentar sobre el uso de su ingenio de vapor en el soplado de los hornos (Knight, 1861, p. 56). Las dificultades de Roebuck en la minería del carbón, agravada por su fracaso en manufacturar álcali, hizo que atravesara dificultades económicas, vendiendo su participación en la máquina de Watt a Matthew Bolton por 1200 libras. Esta máquina resulta fundamental en el desarrollo de la 1ª revolución industrial.

La manufactura del hierro hizo grandes avances y ejerció una influencia importante sobre otras ramas de la industria. Su progreso había estado limitado seriamente tiempo atrás como consecuencia de la destrucción de los bosques. Note que para conseguir tres kilos de ceniza se precisan (Canicio, 2011) entre dos y cuatro toneladas de madera. A esta destrucción contribuía también el incremento de la población y la agricultura. En el reinado de George III se hacen disponibles los recursos del combustible mineral reemplazando al carbon vegetal, con el propósito de fundir el hierro (Craik y Mac Farlane, 1849).

El jabón y el vidrio se encuentran entre los productos más antiguos (Gibbs, 1939) utilizados por la humanidad. La composición del último es enteramente inorgánica, y los materiales crudos usados hoy día, de naturaleza mineral, son aparentemente los mismos (Ashtor y Cevdalli, 1983) que se empleaban en Egipto hace 14000 años. Estos son fundamentalmente sílice (de arena y arena de rocas), caliza y carbonatos alcalinos, en gran parte carbonato sódico (más otros constituyentes). La manufactura del jabón requiere, al igual que la del vidrio, de carbonatos alcalinos, mientras que otros componentes, los ácidos grasos, forman parte de los triglicéridos que se encuentran como grasas en todos los animales y como aceites en una gran variedad de plantas.

Un tercer componente usado para la fabricación del jabón en la era preindustrial era la cal (Page, 2003), que se obtenía a partir de la piedra caliza, en un proceso que denominamos hoy “caustificación” de los carbonatos alcalinos, porque solo el álcali cáustico puede usarse para la saponificación de aceites y grasas, a saber, hidróxido de sodio (NaOH) o de potasio (KOH), y no los carbonatos (Na_2CO_3 o K_2CO_3). Joseph Black dio una explicación teórica de este proceso (caustificación) en el que cuando la cal y las sales alcalinas reaccionaban juntas (Page, 2003) se formaba el álcali caústico. En resumen, en la era preindustrial los principales materiales de partida usados para la fabricación del vidrio y del jabón eran: cenizas de plantas y caliza, para ambos; para el vidrio: sílice; para el jabón: grasas y aceites.

El jabón, desconocido por los egipcios y por los griegos, es introducido en el siglo primero a.C. por los galos. Gitting (1982) menciona en relación con Bristol un comentario sarcástico de Richard of Devises, realizado en 1192, dada la fama que la Ciudad como centro de fabricación de jabón tenía:

“At Bristol there is no one who is not or has not been a soapmaker”

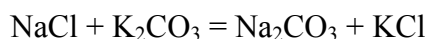
En Bristol la barrilla tenía un gran y sólido mercado, en su faceta de materia prima para la obtención del cristal (García Fernández, 2006, pp 225-226), como así lo manifestaba el propio oficial de aduanas cuando la denominaba, al recoger las múltiples partidas de este producto “*barrilla or saphora to make glasses*”.

Los puertos de mar eran localidades especialmente favorables para la consecución de productos internos y de grasa y álcali importados. En aquella época, Londres también

era un centro de fabricación. En 1329, Southampton importaba jabón español hecho con aceite de oliva. Los mercaderes genoveses de Cartagena buscaban en Málaga, sobre todo, aceite para aprovisionar a los fabricantes de jabón, que se habían establecido en la región desde 1560 (Montejo, 2005, p. 363).

Los fabricantes de jabón no solo estaban interesados en el contenido de álcali vegetal, sino también en las sales neutras, y consideraban la separación de estas como una parte sustancial de sus negocios. Durante mucho tiempo el álcali vegetal fue además una fuente importante de sales de potasio para la manufactura del alumbre (Gittins, 1966) y las sales alcanzaban un buen precio en el comercio. El alumbre de potasio, el principal tipo de alumbre hecho en el siglo XVIII, era usado principalmente (Clow y Clow, 1990) como mordiente en la industria textil, y en menor extensión, en el tratamiento de cueros y pieles, en la manufactura del papel, y como ingrediente para endurecer el yeso. También tenía valor porque podía venderse como fertilizante o mezclarse con cal para producir un cemento duro y duradero, aunque su principal uso era la fabricación de botellas de vidrio por fusión con arena y kelp. Aunque la barrilla y el kelp eran impuros y variables en su composición, cada uno tenía su uso, y las relaciones entre la industria del jabón y la manufactura del vidrio dependían del uso continuo del álcali vegetal.

Cuando se incrementó el precio de la soda se tendió a utilizar potasa como sustituto cuando ello era posible. El blanqueador textil podía adoptar esta alternativa directamente sin problemas, pero las manufacturas del jabón duro y del vidrio dependían de la sosa. Fue necesario idear métodos bien de transformar la potasa en soda



o de hacer soda de alguna otra forma.

LA BARRILLA

Antes de 1793, la soda se obtenía (casi) exclusivamente de las cenizas de plantas marinas. Las cantidades más importantes procedían (Anon, 1794; Gossage, 1862; Kingzett, 1877) de Alicante, en España, Sicilia, Tenerife y las costas de Gran Bretaña. Estas plantas suministraban la soda de Alicante y Cartagena, o (como era comúnmente conocida) “barrilla” (Fig. 2). La barrilla es una planta anual indígena de España (Boy, 1839, pp 296-297; Brochant de Villers et al., 1816; de Arias y Costa, 1815; Espinosa, 1822; Jussieu, 1717) que crece en las orillas del mar y en otras varias partes en terrenos salinos. Es el nombre común del género *Salsola* (término que hace referencia a su sabor a sal). Es la hierba que Dioscorides denomina (Escolano, 1610, p. 665) *Anthullis*, la que pinta Carolus Clusius en su libro de las plantas de España, debajo del nombre de *Anthillis Valenciana*:

“Las cenizas de ella hechas pan, las llaman Chali, los Arabes Alchali, la sal que se haze de ellas; y Alumechali la misma masa endurecida” (Escolano, 1610, p. 666). ”.

La palabra barrilla parece proceder (Sala Caja, 2003; Esteban Santos, 2010, pp 88-89) del término de los mozárabes del Levante valenciano barrilla, que a su vez vendría de parrilla por el parecido de estas plantas con una pequeña parra. Por otra parte las barrillas se conocen también como sosa o soda. Esta palabra procede del término árabe sauda, negro, haciendo referencia a los residuos negruzcos de este tipo de plantas.

La producción estaba dirigida a la obtención de cenizas después de tostada la planta, secada al sol y hecha polvos (Escolano, 1610, p. 665) o a la fabricación de la piedra de barrilla tras la quema de la planta, o a esta molida en polvo (Espinosa, 1822).

Espinosa (1822) hace referencia a los variados nombres comunes de las plantas

“La barrilla mas generalmente cultivada es la fina conocida en Alicante y otros pueblos del reyno de Valencia con el nombre de barrella, en Orihuela, Murcia, Granada, Mancha y Toledo con el de barrilla, en San Lúcar de Barrameda con el de barrilla de Alicante, y en Cuevas-oliera con el de espejuelo. Ademas se crían otras plantas que producen la sosa, el salicor, aguazal, gazul y salitre, que no se estiman tanto y sirven por lo comun para hacer mezclas fraudulentas en las barrillas finas, por lo que dejaré de hablar de ellas”.

Estas plantas se sembraban como semillas a finales de año y se recogían en el siguiente Septiembre. Son resistentes a la sal y pueden soportar grandes variaciones de pH y clima. La barrilla entraba en las rotaciones de los secanos rentabilizando terrenos hasta entonces paupérrimos (Sánchez Picón, 1999).

Valgan en este aspecto las referencias de Bowles (1775, p. 79), científico irlandés, natural de Cork, que en 1752 se instala en España

“Es verdad que sucede pocas veces el llover, y que el pais es extremadamente seco; pero los labradores tienen en desquite el recurso de la cosecha de la Sosa y Barrilla, que necesitan de mui poco agua, y siembran gran cantidad de ella, cuyas cenizas salen, por la mayor parte, para los paises extranjeros”

y las de Escolano (1610, p. 665), más de un siglo y medio antes:

“La tercera cosecha en grado superlativo util, que la tierra inutil de este Reyno (se refiere al de Valencia) produze, especialmente en Alicante, Elche, y Origuela, hazia la costa del mar, es la de la Barrilla”

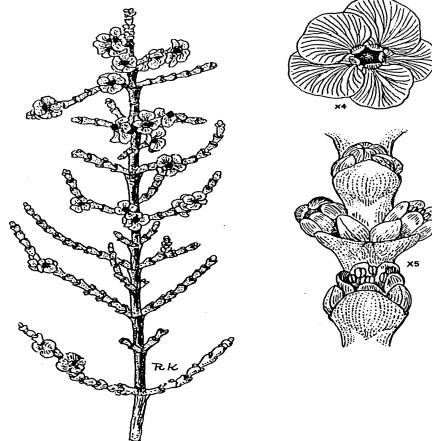
o la de los señores Lagasca, Flores Calderon, Alix y Prat (Diario de las Cortes, 16 Abril de 1822) en la proposición presentada en las Cortes



Salsola soda L.



Salsola kali L.



Hammada scoparia (Pomel)

FIG. 2. Ejemplos de plantas que suministran cenizas alcalinas: *Salsola soda* L y *Salsola Kali* L. , e.g. costa de Levante (barrilla); y *Hammada Scoparia*, originaria de Africa del Norte y del Oriente Medio (Ashtor y Cevdali, 1983).

“...una gran parte de las tierras que se destinan para la cosecha de barrilla no son aptas para otra cosa, ó cuando menos necesitan para serlo ciertas preparaciones, para las que no hay aún bastante ilustración entre nosotros”

El cultivo no estaba exento de sinsabores (Martinez Ruiz, 2008, p. 88)

“Hay una especie de escarabajo que deposita su simiente, o gusano, en la raíz de la barrilla; y como las zorras gustan mucho de este bocado, son capaces, por sacarle de dentro de la raíz, de arruinar en una noche un campo entero de barrilla; y los pobres paisanos se ven muchas veces obligados a velar noches enteras con la escopeta en la mano para ahuyentar á aquel voraz animal”.

El producto poseía un elevado valor en el mercado, y su relevancia era tal (Kingzett, 1877) que:

“that by the laws of Spain the exportation of the seed was an offence punishable by death”

Esta importancia se encuentra resaltada en el prólogo de la obra de Lagasca (1815), “Memoria sobre las plantas barrilleras de España”

“determiné estudiar con todo esmero unas plantas que habían dado más millones a la nación que las minas de Potosí o Guanajuato”

Esta obra fue traducida al alemán (Yañez Girona, 1842) por Schultes, profesor de Botánica en Stuttgart, apareciendo diferentes extractos en varios idiomas. Las plantas (Geoffroy, 1739, p. 285) suministran una sal álcali que contiene la base de la sal marina :

“Or je trouve par diverses épreuves, que la bonne Soude d’Alicant, la Bourde, la Barrille, les Cendres de Levant, lesquelles étant lessivées fournissent toutes un sel alkali de même genre qui se cristallise, qui se calcine à l’air, & qui contient la base du sel marin...”

Kirwan (1789, section II, p. 51), en sus experimentos sobre sustancias alcalinas empleadas en el blanqueo, comenta sobre la calidad de la barrilla, y como se quema en hoyos casi como el kep:

“Of this substance there are several sorts made at different plants, but the best is that formed near Alicant, at a distance from the sea, by the combustion of a plant called by the inhabitants barrilha, and described by Jussieu in the Memoirs of the Academy of Paris for 1717, under the name of kali hispanicum, supinum annuum, sedi foliis brevibus. It seems to be classed by Linneus under the pentandria digyn, by the name of sal sola vermiculata frutescens foliis ovatis acutis carnosus, and should carefully be distinguished from the various kinds of salicornia which he ranges under the title of monandria monogyna; and also from other plants which he calls chaenopodia, which yield an alkali, but less pure than the

salsola. These plants being dried to the same degree as hay, are burned in pits nearly as kelp is with us, the ashes and salt run into a greyish blue mass, which is the varilha. The best sort is here called sweet barilha”.

La planta es descrita por Jussieu (1717) como indica Kirwan en el párrafo anterior

“C'est pour remplir ce devoir que parmi les Plantes singulieres que j'ai observées dans mon Voyage d'Espagne, j'ai choisi d'abord le *Kali d'Alicante* comme une de celles dont l'histoire intéresse d'autant plus, que cette Plante nous est moins connue, & que personne ne l'a décrite, quoique le sel qu'on -en tire serve à perfectionner des Arts importants”.

Jussieu (1717) se interesa asimismo por las otras plantas que producen sosa, haciendo al final de su memoria una declaración de intenciones con respecto a su estudio

“L’histoire des autres Plantes qui fournissent de ces especes de sel, l’examen particulier & physique de chacune de ces Soudes, les arts dans lesquels les servent, & les différentes manieres de les y employer, sont d’une étendue si considérable, qu’elles me paroissent une matière suffisante pour un outre Mémoire”.

La barrilla llegó a constituir uno de los productos estelares de la economía cartagenera en la región murciana, representando lo que hoy se conoce como “denominación de origen” (Hernández, 2004), basada en su calidad y en la dependencia que de ella tuvo la industria europea de los siglos XVI al XIX. Al igual que en Alicante, el cultivo de la barrilla se difundió en Cartagena en la segunda mitad de la centuria (Montejo, 1993), posiblemente a partir de la década 1570-1580...

La demanda del producto español era superior al procedente de Sicilia (Baud, 1935, p. 5)

“...; la seule province de Murcie envoi chaque année, à Rouen ou à Dunkerque, 20000, à Marseille on á Cette, 60000 quintaux, aux quels il convient de joindre le quart de la production sicilienne...”

Como apunta de Uztariz (1742, p. 288)

“Solo en Alicante se embarcaron el año de 1722 hasta 44692 quintales de Barrilla, y 8380 quintales de Sosa, además del Agua azul que produce aquel Pais, de que se extrae tambien mucho, siendo casi de la misma calidad que la Barrilla y aun mas a proposito para los cristales. Asimismo se embarcan considerables cantidades en el Puerto de Almeria, Playas de Vera, y Quevas, Playa, y Torre de las Aguilas, Almazarron, Puerto de Cartagena. Y en Tortosa, y los Alfaques se embarca tambien cantidad de Sosa, que produce aquel Pais”.

El embarque por mar de barrilla y sosa solo era permitido por determinados puertos (Tabla 1), como se recoge en la Real Resolución de 26 de Diciembre (1780). El año de 1792 se exportaron 172 556 quintales de Barrilla (de Diego García, 1996), siendo

nuestro primer cliente Inglaterra con 87030 quintales mientras que a Francia se enviaron 70914 quintales.

El volumen de negocio era considerable (Diario de las Cortes, Sesión del día 16 de Abril de 1822)

“Solo para el puerto de Marsella salían del de Alicante doscientos mil quintales de barrilla, que al precio de 90 reales á que entonces se podía regular, ascendía a una gran suma, que teunida al valor de la sosa componía una cantidad exorbitante”.

TABLA 1 Puertos de embarque por mar autorizados de la Barrilla (*)

<i>Reino</i>	<i>Puerto/s</i>
Reino de Granada	Roquetas, Almería, La Carbonera, y la Garrucha
Reino de Murcia	Torre de las Aguilas, Cope, Punta de Canegre, Caleño, Almazarron, y Cartagena
Reino de Valencia	Alicante
Principado de Cataluña	Tortosa
Reino de Sevilla	Sevilla y San Lucar de Barrameda

(*) Real Resolución de 26 de diciembre de 1780, concediendo varias franquicias a la sosa y a la barrilla

Los jaboneros franceses (marselleses) y genoveses requerían de tan preciado material para fabricar sus productos (Ashtor y Cevidali, 1983; de Uztariz, 1742, p. 287; Jussieu, 1717), al igual que los talleres venecianos para fabricar sus bien conocidos artículos de vidrio, o talleres textiles para blanquear las fibras que se empleaban en la elaboración de los tejidos. La famosa claridad de los vidrios y cristales de Murano y Venecia dependía (Turner, 1999) de la pureza de las “cenizas de sosa” y la naturaleza de este ingrediente se mantuvo en secreto.

Escolano (1610, p. 666, 667) comenta en este contexto las bondades tanto de la barrilla, como la de un alga autóctana que servía para envolver el vidrio de Venecia (además de ahuyentar a las chinches colocándola debajo de la cama):

“Lo más estimable della (se refiere a la Barrilla), es ser la materia de la que se forma el vidrio cristalino en Venecia, passandola en massa los muchos mercaderes que la cargan en el puerto de Alicante...”

“Como la naturaleza comunicò a nuestro Reyno la Barrilla, q es la materia del vidrio, acudio a criar en la costa d su mar la Alga, que es una yerva marina, de suyo vilissima como la canta el Adagio Latino (vilior alga) pero precisamente importante para llevar embuelto el vidrio de unas naciones a otras, sin lesion ni peligro de recibirla. De suerte que

y igualmente cargan della y de la Barrilla para Venecia; y hecho el vidrio, buelve a dar jutas la buelta para España...”

La barrilla fue usada en la fabricación del vidrio catalán desde al menos 1189. James Howell (1621), por encargo del fabricante de vidrio inglés Sir Robert Mansel, visita Alicante para asegurarse el suministro de barrilla, según consta en carta que remite a un amigo Christopher Jones.

Los altos precios alcanzados por la barrilla en 1790, alrededor de 60 reales de vellón el quintal, se materializaron en una transformación de la situación socioeconómica de Lanzarote y Fuerteventura (Cantero, 1982; Arbelo García, 1990). Durante el quinquenio 1800-1804, se exportaron 54589 quintales (Viera y Clavijo, 2014; Cantero, 1982) procedentes de Lanzarote y Fuerteventura. En 1827, el 98 % de la barrilla importada por Inglaterra (Gittins, 1963) procedía de España, Canarias e Italia.

El comercio de esta materia tuvo también problemas a causa de la picaresca de muchos productores que adulteraban la barrilla añadiendo sustancias para aumentar su peso; los vegetales que acostumbraban a mezclarse con la barrilla fina en el momento de la combustión (Henry, 1919, p. 279; Lagasca, 1815) también eran por lo regular salinos. Ello provocaba quejas, especialmente de los jaboneros ingleses que alegaban que la barrilla adulterada estropeaba los contenedores de jabón. Las reales cédulas de 1620 y 1634 disponían que se pagase 6 reales de vellón sobre cada quintal de barrilla y 3 sobre el de sosa, que se comercializaba (Canga Arguelles, p. 145), además de los derechos de alcabala y cientos. Este impuesto mostró ser muy gravoso, declarándose el año de 1780 libre de derechos la sosa y barrilla consumida en España y estableciéndose el recargo de 13 reales de vellón sobre el quintal de barrilla y 6,5 sobre el de sosa extraída de la península. Esta medida se adoptaba

“para evitar los fraudes que ha sufrido la renta de sosa y barrilla, y fomentar las fabricas de cristales y jabon de estos Reynos”

acudiendo para su cumplimiento al principio de buena voluntad (Real Resolución de 26 de Diciembre de 1780, concediendo varias franquicias a la sosa y barrilla; Lopez Juana Pinilla, 1840, pp 309-311) en primera instancia

“bien entendido, que solo ha de ser subsistente esta franqueza con los cosecheros, mientras por su parte se proceda con la buena fe que corresponde, así para no promover estracciones fraudulentas para dominios extranjeros, como en el cuidado de que resulten de buena calidad la barrilla y sosa sin mezcla de otras yerbas, ni el uso de otros artificios, que han de celar las Justicias y los dependientes de todas rentas, para dar cuenta de toda contravencion al Intendente de la provincia, que cuidará del condigno castigo”

La preocupación por el fraude, que tanto daño causa a esta rama del comercio, llega hasta las Cortes (Diario de las Cortes, sesión de abril de 1813) presentándose a la Comisión

de Agricultura un proyecto de decreto acerca de las barrillas y sosas o almajos (Diario de las Cortes, sesión de 16 de abril de 1822) en el que se insiste en el descuido del ramo, la preocupación por la calidad en la oferta,

“...es necesario que se eviten esas mezclas que han desacreditado nuestra barrilla, y solo se permita la mezcla de un décimo de arena, pues en esta proporción no será perjudicial cont al que lleve el nombre de barrilla y sosa..”

y en los avances experimentados por la química, cuyo progreso viene siendo espectacular

Entre 1761 y 1763 la “Society of the Encouragement of Arts, Manufactures and Commerce” ofreció (Browne, 1926; Dossie, 1777, pp 37-41; Gittins, 1963) un premio de 50 L a la persona:

“who shall sow the greatest number of acres, not less than fifty with the Spanish kali, in any of his majesty’s American dominions; and having raised the plant, shall burn it to barrilla”

El premio se reavivó en 1783 y continuó en diferentes formas hasta su término en 1827. Los esfuerzos por fomentar la producción de barrilla en las Colonias británicas resultaron infructuosos.

Este intento de adaptación también fue llevado a cabo (Chaptal, 1807, pp 112-113) en Francia

The soda of Alicant is an object of first necessity in our manufactures. Whenever war has interrupted our intercourse with Spain, we have experienced much embarrassment. It has been supposed that we might easily deliver ourselves from this dependence, by cultivating the barilla on our shores of the Mediterranean. So early as the commencement of the eighteenth century, the states of Languedoc had encouraged the culture of it, and the first essays made at Tronglignan were attended with satisfactory results; but the undertaking appears to have been neglected, and there remained of these first experiments nothing but the certainty that they had been successful.

La barrilla española era pues la forma de álcali más buscada por los productores, siendo un artículo comercial importado durante muchas generaciones. La larga serie de guerras entre Inglaterra y España hizo el abastecimiento de barrilla (Montejo, 2010; Montejo, 2005) precario, dándose pasos para tratar de incrementar el abastecimiento doméstico. A este respecto. Francis Home (1779, p. 17) comenta:

“ Es difícil determinar hasta donde puede llegar a subir el precio de esta mercadería; y aun es imposible estar asegurados de que podrá conseguirse a cualquier precio, pues ahora ha tres años (1752) que habiendola acopiado toda enteramente dos Comerciantes Holandeses, nos

la revendieron por menos à dos, y aún à tres tantos más de su precio. Nuestras Manufacturas no hubieran podido subsistir durante la última guerra con la España, si la extracción de su potasa (se refiere a la barrilla de Alicante) no hubiera sido permitida por orden del Rey y de su Consejo. El proveho, y la necesidad concurren a reanimar a nuestra industria”

Las plantas salinas convierten el cloruro de sodio del agua de mar en oxalato, tartrato y otras sales inorgánicas, dando lugar tras incineración y lixiviación a la sosa (álcali mineral o carbonato sódico). La inestabilidad en el abastecimiento de este producto natural junto a consideraciones mercantilísticas obvias, estimuló la puesta a punto de un método practico para convertir directamente la sal del agua del mar en soda comercial, con objeto de satisfacer las demandas crecientes de este producto. La síntesis artificial de la soda supuso un revés muy grande para la economía española, como queda puesto de manifiesto por Lagasca (1815)

“Hace muy pocos años se creía entre nosotros que la sosa, y muy particularmente la barrilla, eran productos peculiares á la península y sus islas, y por consiguiente que tarde ó nunca nos veríamos privados de tan píngüe ramo de comercio, por el que se importaban anualmente en España muchos millones de reales, entrando cada quinquenio en el tesoro público sobre unos once millones de los derechos de extracción que adeudaban en las aduanas. Una experiencia fatal acaba de demostrar lo contrario, pues actualmente se ve casi aniquilado este ramo de la industria y comercio que fomentaba la agricultura de distritos inmensos de las provincias mas hermosas de Espala, muchos de los cuáles, aunque fértiles por la naturaleza y situacion de sus tierras, apenas pueden destinarse á otro cultivo que al de la barrilla y demas plantas saladas, por la escasez casi natural de lluvias en semejantes paises, y por la falta absoluta de canales.

Esta falsa persuasión por una parte, la credulidad de muchos de que el arte jamas llegaria á obtener los productos suficientemente puros y á precios cómodos extrayéndolos de las varias sales en cuya composicion entran; la indolencia de los grandes propietarios y comerciantes en promover los conocimientos que pudieran adelantar tan importante ramo, llevándolo al mayor grado de perfeccion y utilidad posibles; la ignorancia de esta parte de nuestro comercio que fomentaba la avaricia de muchos de los que fabrican este artículo por otra, y los derechos impuestos a su extracción para el extranjero, son sin duda las causas principales que han apresurado el descrédito de nuestras barrillas y la ruina total de muchos propietarios y comerciantes que eran ricos en 1808, y al presente se ven reducidos á la mayor estrechez por esta causa”.

LA SOSA SINTETICA

Inglaterra era capaz de asegurar de forma continua el abastecimiento de álcalis vegetales en virtud de su poderío marítimo y de la proximidad de las costas de Escocia e Irlanda, de las que se abastecía de kelp, cenizas de algas con un bajo contenido en soda. La producción de kelp despreciable antes de 1700, promedió las 4900 toneladas anuales en el periodo 1704-1722. A mediados del siglo XVIII la producción daba empleo a la mayor parte de la población costera (Tuckett, 1816) y continuó haciéndolo hasta el comienzo del siglo XIX. En 1809 unas cien mil personas se ocupaban en Escocia de estas labores, aunque la actividad era estacional, y se llevaba a cabo en muchos casos (Gittins, 1966) a tiempo parcial. Su existencia dependía del elevado impuesto sobre la barrilla y la soda (ya que no podía sustituir a la primera sin sufrir un caro proceso). Entre 1720 y 1750 la cantidad de barrilla importada por Inglaterra raramente excedía las 500 Tm/año, pero en los años 70, los importes (Gittings, 1982) mediaron las 4000 Tm/año. Los jaboneros de Londres llegaron a depender de la barrilla española para obtener su soda.

De la misma manera, el abastecimiento interno de potasa usado en la manufactura del vidrio y de la pólvora, así como del jabón blando, fue suplementado entre 1720 y 1780 con importaciones de Rusia y de los Países Bálticos, que promediaban las 2000 Tm/año. Durante los años 1820-1823 la importación de barrilla, kelp y potasa de Norteamérica a los puertos británicos promediaba 10750, 11760 y 9340 Tm/año, respectivamente. El abastecimiento en Inglaterra era suficiente como para satisfacer las demandas, a pesar del pesimismo en torno a su futuro. No obstante, los químicos ingleses intentaron la manufactura de álcali a partir de la sal al menos 50 años antes de que el médico francés Leblanc sacara a flote su trabajo, pero como indica Gittins (1966):

“The British chemists had the misfortune to conduct his experiments on the manufacture of alkali in the wrong country at the wrong time”

Mientras que Inglaterra en tiempos de dificultades se confiaba a su poderío mercantil, Francia se planteó como necesario considerar la posibilidad de un sustituto sintético (Gittins, 1966). La Academia Francesa de Ciencias ofreció en 1783 un premio para un método de producir soda, a partir de la sal marina, dado que las salinas de Francia (Nicolas 1794, 1797) y los mares que bañaban sus inmensas riveras ofrecían una fuente de materia prima inagotable.

Este hecho es resaltado por Payen (1849, p. 139; 1851, p.182; 1855, p. 209; 1859, p. 296) al aludir a las dificultades de acceso a las materias primas que tuvo Francia en 1792, al ser atacada por todas partes, poniendo de manifiesto primero la máxima de que la necesidad agudiza del ingenio

“A peine les arts chimiques commençaient-ils à s'éclairer au flambeau de la science, que tout d'un coup les nombreuses matières premières tirées de l'étranger pour diverses industries cessèrent de pénétrer en France. En

1792, la France, mise au ban des nations, attaquée de toutes parts, manquait des agents matériels propres à sa défense, alors que l'industrie manquait elle-même de ses moyens habituels de travail et des matières premières qui eussent pu fournir les produits indispensables à la confection des armes et de la poudre de guerre, au blanchissage, à la teinture, etc. ! Ce fut précisément dans cette nécessité suprême que les plus grandes améliorations manufacturières prirent leur source.”

y después la imposibilidad del enemigo de “poner cercas al mar”

“Les armées flottantes de nos plus puissants ennemis ne purent empêcher l'Océan et la Méditerranée, qui les portaient, de nous fournir en abondance l'élément minéral que la science apprenait à engager dans des combinaisons nouvelles, à substituer à la base alcaline, la potasse, dont la fabrication du salpêtre utilisait aussitôt les quantités devenues disponibles”.

El hecho de que la sosa estaba contenida en la sal común y que podía separarse de ella se sospechaba (Wolff, 1974) desde los experimentos de Georg. E. Stahl en 1702 (Geoffroy, 1739, p. 235; Szabadvary, 1992, p. 59). Duhamel de Monceay establece con carácter definitivo, en 1736 la diferencia entre sodio y potasio (dos metales muy parecidos en su compartimiento), que es confirmada por los experimentos (Szabadvary, 1992, pp 58-59; Weeks, 1956, p. 591) del alemán Andreas Sigismund Marggraf (1709-1732). Marggraf farmacéutico e hijo de farmacéutico, estudia con su padre Christian, que regenta una Farmacia en Berlín, y con Caspar Newman (aprendiz de farmacia y más tarde clérigo), en las Universidades de Halle, Frankfurt y Strasbourg, y en la Academia de Minas de Freiberg. Marggraf, uno de los pioneros de la química analítica, llega ser Profesor de la Universidad de Halle, y es una de los cofundadores de la Academia de Ciencias de Prusia.

Tolozan, intendente del Bureau du Commerce, escribe en 1790, un año antes de la patente de Leblanc

“la fabrication de la soude avec le sel marin n'est pas on secret aujourd'hui”.

En aquella época, se conocían en Francia una docena de procesos de laboratorio para convertir la sal común en sosa, y unos siete se habían ensayado en gran escala, fabricándose la sosa en al menos cinco establecimientos distintos, aunque es cierto (Gillespie, 1957, p. 158) que solo como un subproducto

El “Prix Extraordinaire proposé par l'Academie Royale des Sciences pour l'année 1783” (Anon, 1782; Scheler, 1961, pp 261-264) comenzaba con

“Le Roi désirant augmenter dans son Royaume la fabrication des sels alkalis, & procurer à ses sujets de nouvelles lumières sur one opération si

importante pour le commerce, a jugé utile de faire de cette opération le sujet d'un Prix, &...

Elle a considéré que les alkalis employés dans nos plus grandes Manufactures, & qui sont si nécessaires à différentes branches de commerce, sont distingués en deux classes, à raison de leur origine & de quelques propriétés différents ;....

Ces reflétions ont fait penser à l'Académie qu'un des meilleurs moyens de répondre aux intentions du Roi, était de fixer, pout sujet du Prix que sa Majesté veut bien accorder, la question suivant :

Trouver le procédé le plus simple & le plus économique pour décomposer en grand le sel de mer, en extraire l'alkali qui lui sert de base dans son état de pureté, dégagé de toute combinaison acide ou autre, sans que la valeur de cet alkali minéral excède le prix de celui que l'on tire de meilleures soudes étrangères.

Le Prix sera de 2400 liv. Le Savants de toute Nation sont invités à travailler sur ce sujet, même les Associés étrangers de l'Académie, elle s'est fait une loi d'en exclure les Académiciens regnicoles.

Les pièces pourront être écrites en Latin ou François, & ne seront plus admises passé l'époque de Pâques 1783.... ”

La propia existencia del natron y de las plantas de los terrenos salinos albergaban la esperanza de llevar a cabo con éxito la soñada transformación, como muestra Boudet (1852, p. 102), farmacéutico, y sobrino de Jean-Pierre Boudet (1748-1818), farmacéutico y profesor en Reims y Paris, y miembro de la Comisión de Ciencias y Artes (y del Instituto de Egipto), que acompaña a Napoleón a Egipto

“Cependant l'existence de la soude à l'état de natron dans les eaux de certain lacs salés de l'Egypte, l'emploi de plantes croissant sur les bords de la mer pour obtenir la soude naturelle, signalaient l'origine de cette précieuse substance dans le sel marin, et permettaient d'espérer qu'un jour on surprendrait à la nature les procédés secrets à l'aide desquels elle en réalisai la transformation”

indicando en la misma referencia (Boudet, 1852, p. 101) el coste que suponía la dependencia del producto español

“et la France seule payait a l'Espagne un tribut annel de vingt à trente millions pour les soudes d'Alicante, de Malaga et de Carthagène dont elle l'approvisionnait”

hecho puesto de manifiesto (Anon, 1794, p. 4) mucho antes por el Comité de Salud Pública de la Revolución:

“Le principal commerce de ce sel se fait sur les côtes d'Espagne, et surtout à Alicante, qui fournit la meilleure. On cultive une soude en

Languedoc ; il en vient de la Sicile, comme il venoit autre fois un sel semblable de Saint-Jean-d'Acre et d'Alep, sous le nom de roquette et de cendres du Levant ; mais la bonté et l'abondance de celle qui se fabrique en Espagne, ont presque absorbé le commerce de ces dernières: c'est donc l'Espagne qui alimentait la France, et fournissait, presque seule, pour ainsi dire, par un commerce de vingt millions, à sa consommation. Aujourd'hui, la guerre qu'elle nous a suscitée, en nous privant de ce secours, a coupé aussi dans sa racine une branche importante de sa richesse ; et c'est ainsi que le cours des événements rendra cette nation même victime du mal que son ministre imprudent a voulu nous faire.”

Desde a.C. los beduinos recolectaban también estas plantas en el desierto de Siria y las llevaban a las ciudades (Alepo), en grandes caravanas (Ashtor y Cevitali, 1983), varias veces al año, para venderlas como cenizas, llamadas vulgarmente roqueta, del francés “roquette”, como se observa en el párrafo previo. La mejor calidad de la sosa española se reconocía también en el informe sobre el jabón (Darcet et al., 1794, 1797; Pelletier, pp 259-342), aludiendo al mismo tiempo a la mala de las francesas

“Les soudes d’Alicante & Carthagène peuvent être employées sans mélange de chaux, mais mauvaises soudes de nos climats doivent être mêlées avec une quantité de chaux plus ou moins considerable, & selon leur degré de force ou de pureté”

Como sea, el gobierno francés se preocupaba de conseguir los medios de exonerar a la nación de este costoso tributo destinado al extranjero. Incluso se realizaron tentativas (infructuosas) de aclimatar la “salsola kali” a las costas francesas.

Dumas (1857, p 2) insiste más adelante en el objetivo de la Real Academia de Ciencias de Francia

“Il s’agissait de soustraire l’industrie du blanchiment, celle de verre et celle des savons, aux effets fâcheux résultant du renchérissement croissant des potasses, de la hausse des soudes naturelles de l’Espagne et de la rareté des gîtes de natron naturel”

Durante el siglo XVIII se hicieron muchos intentos para obtener sosa a partir de la sal común (Wisniak, 2003), unos cuantos adelantados por Scheele. Algunos habían sido objeto de comercialización tanto en Francia como en Inglaterra. James Keir y Alexander Fordyce pusieron en funcionamiento, con buen rendimiento, aunque a pequeña escala (Barker, 1956; Reilly, 1951; Russel, 2000, pp 53-55), plantas de sosa para abastecer sus fábricas de jabón. El procedimiento que ofrecía más garantías era convertir la sal en sulfato de sodio por calentamiento con ácido sulfúrico. El abad Malherbe, que nos lega una traducción al francés de la “Physica Subterranea” de Belcher en forma manuscrita (Partington, 1970, p. 562), idea un proceso en el que una mezcla de sulfato de sodio, carbón y hierro se calientan y el producto se expone a la atmósfera. Bryan Higgins, tío de William Higgins, patenta un método similar en 1781, en Londres (Inglaterra).

Malherbe se inspira en una obra de Stahl, traducida al francés en 1766, “*Traité au Soufre*” en la cual el químico alemán pretende obtener un “foie de soufre” a partir de (Bourdoncle, 2002) un sulfato por calcinación en presencia de carbón. Malherbe, benedictino de la congregación de Saint-Mur, era responsable (Hilaire-Perez, 2000, p. 251) de la botica de la Abadía de Saint-Germain des-Pres, y se asocia con Pierre-Louis Athénas, hijo de un droguero y especiero. La eficacia de este procedimiento fue demostrada en 1778 por Alban, quien la constata en su fábrica de Javelle, en 1794. Para Chewreul (1871, p. 311)

Malherbe est donc le véritable auteur de la decouverte de la SOUDE dite
ARTIFICIELLE, et non tout outre”

Athenas, poco conocido, es la figura central (Smith, 1979, 2001) en la Francia previa a la aventura de la sosa Leblanc, farmacéutico de formación, creador en sus inicios de una factoría de ácido en Nantes, director de La Casa de la Moneda, Secretario de la Cámara de Comercio, fundador y líder de la Sociedad Científica y Literaria, persona de amplio interés, con publicaciones en el ámbito de la ciencia, agricultura y arqueología.

Nicolas Leblanc (1742-1806), médico de Luis Felipe II, Duque de Orleans (Philippe Égalité, después de 1792), propone a su patrón un procedimiento para explotar sosa a gran escala. El Duque estaba interesado en la inversión industrial y había destinado fondos (Oesper, 1944) a una factoría de azúcar en Bercy, y a un molino de algodón en Orleans. Leblanc era ya conocido por sus trabajos notables sobre la cristalización de los cuerpos. El Duque se dirige a D’Arcet, Profesor de Química del Colegio de Francia, cuyo curso de Química había sido seguido por Leblanc, con objeto de obtener garantías para proceder a la financiación de la empresa.

Darcet pone en contacto a Leblanc con Dizé, su ayudante, para que le ayude a solventar de la puesta a punto (los primeros intentos fueron fallidos), en los laboratorios del Colegio de Francia. Los ensayos, bajo la supervisión de Darcet, requieren de tres meses de trabajo día y noche y un sin fin de vicisitudes, como ha sido puesto de manifiesto por diversos autores (Anastasi, 1884; Baud, 1935; Boudet, 1852; Chewreul, 1846; Chewreul, 1871; de la Methiere, 1809; Dizé, 1810; Gillespie, 1957; Reilly, 1951; Oesper, 1942; Pilas y Balland, 1906; Wisniak, 2006, 2004, 2003).

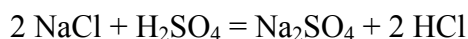
Un acuerdo preliminar para formar una compañía entre cuatro asociados, el Duque, Leblanc, J.J. Dizé, y Henri Shée (administrador del Duque), es objeto de firma el 12 de febrero de 1790, ante M^e J. Lutherland, notario de Londres (Baud, 1935). El Duque, amigo del Príncipe de Gales, quién llegó a reinar con el nombre de George IV, se había trasladado a Londres tras los sucesos de Octubre, ya que Lafayette estaba temeroso (Oesper, 1944) de sus actividades políticas. Una copia auténtica del acta se conserva en los archivos de la Casa de Orleans, que se puso a disposición de la Academia de Ciencias (Dumas, 1856), dado que el original de la Notaría de Londres se había extraviado.

El 27 de marzo de 1790, Leblanc deposita en la notaría Brichard, un paquete conteniendo la descripción de los dos procedimientos: uno para la conversión de sal marina en sosa; y el otro, personal de Dizet, para la fabricación del blanco de plomo, junto con un informe elogioso de Darcet, en ambos casos. A dicho contenido se accede en 1856, también a requerimiento de la Academia de Ciencias. Leblanc y Dizé firman un acuerdo privado el 15 de enero de 1791; los beneficios de la sosa a repartir de la forma siguiente 3/5 para Leblanc y 2/5 para Dizé y los del sulfato de plomo (blanco de plomo) en la proporción inversa. El 27 de enero de 1791 se cimenta la asociación definitiva entre Leblanc, Dizé y el Duque, fijándose los detalles (Dumas, 1856), tales como salarios y reparto de los beneficios.

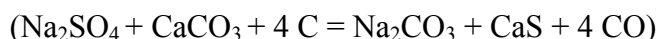
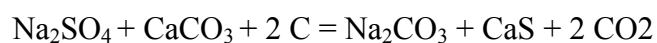
En 1791 se construye la planta para el Duque en Maison-de-Seine (Saint-Denis), a cierta distancia de la Abadía, en una región de fácil acceso a las barcazas que transportaban la piedra caliza procedente de Meudon. Las especificaciones de la fábrica, que había fundado con Dizé, se describen en la patente que Leblanc presenta el 15 de julio de ese mismo año, y que se otorga el 25 de septiembre, la número 14 de las concedidas en el marco de la legislación de la propiedad industrial aprobada por la Asamblea Constituyente.

El procedimiento de Leblanc consiste en tres etapas (Anon, 1794; Gillespie, 1957; Hall, 1973; Lelievre et al., 1794, 1797; Reilly, 1951; Wisniak, 2003, 2004)

- 1) la descomposición de la sal común por el ácido sulfúrico originando sulfato de sodio (gâteau de sel o salt-cake), y una cantidad doble de ácido clorhídrico (muriático)



- 2) la descomposición del sulfato de sodio convirtiéndose en carbonato de sodio (cendre noires o black ash) con formación de una cantidad igual de sulfuro de calcio (déchets de cuve o lank waste), desprendiéndose ya monóxido o dióxido de carbono, con ayuda de la piedra caliza y del carbón



- 3) la separación del álcali carbonatado por lixiviación y purificación.

Descroizilles (1806, 1807) introduce el alcalímetro con objeto de juzgar la calidad o pureza de la sosa fabricada. La calidad del álcali se evaluaba con este precursor de la bureta determinando su fuerza (concentración) con la ayuda de una disolución patrón de ácido sulfúrico. Hacia 1820 ya era habitual en Francia cotizar los álcalis (Brook, 1992, p. 247) según su calidad.

La descripción del proceso depositado por Leblanc en 1790 indicaba 100 partes de sulfato de sodio, 50 partes de carbonato de calcio y 25 partes de carbon. La patente en

cambio especificaba 100, 100 y 50. Nunca se ha ideado un proceso tan perfecto en la forma en como fue en su día descubierto, advierte Payen (1849, p. 140; 1859, p. 297) en su Compendio de Química Industrial primero

“Cette découverte s’est conservée intacte au milieu de la multitude de transformations des autres arts chimiques...”

y en la “Revue de Deux Mondes” (Payen, 1866) después

“Malgré cela, l’instinct de l’inventeur était si sûr, les premières expérimentations furent conduites avec tant de sagacité, que les doses furent établies par Leblanc et Dizé d’une manière irréprochable, que toutes les conditions de succès furent fixées, que soixante ans d’expérience et les progrès de la théorie n’ont rien changé à l’opération manufacturière que Leblanc avait indiquée” .

Este hecho no deja de ser (Payen, 1849, p. 141 ; 1851, p. 184 ; 1859, p. 298) un motivo de asombro

C’est encore aujourd’hui un sujet d’étonnement et d’admiration que la précision avec, laquelle Leblanc établit par la voie expérimentale, les doses, que la théorie est venue justifier depuis, et qui des lors tenaient compte de l’impureté du sulfate, de la quantité du charbon brûté par l’air ou reste inerte dans le mélange ;

Tras numerosos años de aplicación en gran escala esas cifras se han movido a 100, 100 y 35,5. Las mejoras han ido destinadas a la recuperación y utilización de los productos residuales, y en la línea de los equipos mecánicos (Brock, 1992, p. 258).

En el uso industrial de los métodos y técnicas científicas subyace una interacción mutua entre ciencia e industria. Estos juegan una parte no solo en el desarrollo inicial de los nuevos procesos industriales, sino también en las operaciones diarias. En general, no se conservan de ese período registros en las fábricas, que permita darnos detalles de esta dinámica de trabajo. Smith (2001) menciona un caso perteneciente a la fábrica de sosa de Saint-Gobain, en donde se vislumbra la forma en que se atacaban entonces los problemas. Tassaert, discípulo de Vauquelin, responsable de los ensayos, investigaba las impurezas de sosa cristalina en las tareas que estaba llevando a cabo. El análisis detecta una impureza consistente fundamentalmente en sal, lo que le permite diagnosticar un fallo en la producción: resulta claro que se estaba empleando una cantidad de ácido sulfúrico insuficiente como para completar la descomposición de la sal en la primera etapa del proceso

“From his analysis he was able to calculate the proportion of salt that remained undecomposed, and how much extra acid was therefore needed. And he could then balance the advantage of increasing the acid, in terms of the purer soda that would result, against the extra cost it would entail, and decide that it would indeed be worth adopting the larger charge”

La industria no solo utiliza técnicas analíticas, sino contribuye también a su desarrollo, dada la naturaleza simbiótica de estas relaciones (Smith, 2001) que no pocas veces son muy difíciles de desentrañar. Descroizilles, idea métodos volumétricos sencillos para medir la fuerza de las disoluciones blanqueadoras y la pureza de las sosas (Payen, 1866), creándose una nueva rama de la química analítica, que ayuda significativamente a la promoción de estas nuevas industrias. Ello como apunta Brock (1992, p. 258)

“...sin olvidar que requerían conocimientos prácticos químicos para controlar mediante análisis volumétricos la calidad de los productos en las distintas etapas del proceso, fueron los ingenieros quienes aportaron la fuerza creativa fundamental en el desarrollo de la industria química”

Para Kingzett (1877) el método era prácticamente una mejora del proceso combinado de Malherbe e Higgins (junto con el de Duhamel)

“These processes undoubtedly contained among them what may be called the germs of Le Blanc’s process, which Mr. Losh learned on the Continent in 1802...”

La invención de la sosa “artificielle o factice” que marca el comienzo de una época nueva en la química, la de los productos de sustitución y que tiene la dimensión de un acontecimiento fundador (Bensaude-Vincent y Stenger, 2001, p. 209), está limitada, hablando estrictamente, al segundo paso descrito, lo que en la jerga de la industria se denomina “black ash process”, como resalta años más tarde Payen (1849, p. 140; 1859, p. 297)

“La plupart des chimistes qui proposèrent des solutions de cette question difficile chauffaient ce sulfate de soude avec des corps divers : Leblanc eut le mérite de mettre la main sur ceux qui donnaient les meilleurs résultats ; nous voulons parler de la craie ou carbonate de chaux et du charbon. Le charbon agit ici comme agent réducteur, c’est-à-dire qu’il décompose les autres corps pour leur prendre une grande partie de leur oxygène, et forme de l’acide carbonique ou de l’oxyde de carbone gazeux. Il reste en définitive du carbonate de soude et du sulfure de calcium. Ce qu’il y a de singulier, c’est que Leblanc, pas plus qu’aucun des chimistes de son temps, ne connaissait la théorie exacte de ces réactions”

en el que al final del párrafo se aprecia que los detalles químicos de estas reacciones no eran en absoluto comprendidos (Hall, 1973) en el siglo XIX; lo fueron ya en una época en la que el método comenzaba a declinar. Como expresan metafóricamente Bensaude-Vincent y Stenger (2001, p. 211)

“Pareille à l’oiseau de Minerve, la science académique prend son vol à la tombé de la nuit” (Como el ave de Minerva, la ciencia académica alza el vuelo al caer la noche)

La lectura de una discusión de La Métherie (1789) sobre la sosa artificial es lo que sugiere a Leblanc, según su propio testimonio (Leblanc, 1798, p. 10; Leblanc 1800, pp 467-468), la idea de llevar a cabo el método

“C'est lors du programme dont je viens de parler, que l'idée de travailler à ces sortes d'opérations se présenta à mon esprit, et ce fut en 1784, que je m'y attachai plus particulièrement. J'ai trouvé, en général, que les procédés connus étaient insuffisants, incomplets, ou bien trop dispendieux. Le citoyen Lametherie inséra, vers l'année 1785, je crois, dans le journal de physique, des observations sur la décomposition du sulfate de soude par l'incinération avec le charbon: il ne doutait pas que de nouvelles expériences procurassent un jour, le moyen de décomposer complètement ce sulfate, appelé sel de Glaubert. Je m'attachai à cette idée, et l'addition du carbonate de chaux remplit parfaitement mon objet. J'en prévins Lametherie'; c'était à ses observations que je devais ce premier succès, puisqu'elles avaient fourni l'occasion de mon dernier travail”.

El año al que alude Leblanc en el párrafo anterior no es 1785, sino 1789, como recalca de la Methiere (1809) al publicar un extracto de su publicación primitiva (de la Methiere, 1789), en la que se reproduce parte de las páginas 9 a 11 del libreto de 18 pp publicado por Leblanc en 1799, al que pertenece el párrafo previo. Libreto cuyo contenido completo también se publica en el número 50 del Journal de Physique, de Chimie, et d'Histoire Naturelle (Leblanc, 1800).

En el método que propone de la Metherie (1789), que había viajado a Inglaterra un año antes, y que no es fruto de experiencias reales, la sal se descompone por ácido sulfúrico y el vitriolo de sosa (Na_2SO_4) se calienta con carbón; cuando el ácido sulfuroso (SO_2) se desprende del residuo, tras disolución, filtración y cristalización se obtiene sosa (Parginton, 1970, p 563). La hipótesis de La Métherie, Editor del Journal de physique, chimique et d'histoire naturelle, era incorrecta ya que dicha reacción no transcurre; el producto formado no es soda sino sulfuro de sodio. Esta discrepancia es la base de la reclamación de su asociado Dizé concerniente a la autoría (Dizé, 1810) del procedimiento, al sostener que Leblanc confunde el sulfuro de sodio con sosa. El informe de la Academia de Ciencias (Dumas, 1856), realizado ante la reclamación que presentan al Gobierno los descendientes de Leblanc y de Dizé concede esta autoría a Leblanc por 5 votos a 1, siendo el voto discrepante el de Chewreul. Como sea, diez meses después del experimento recomendado por de la Meherie, el problema estaba resuelto, no sin tener que vencerse grandes dificultades, como se ha indicado previamente.

La planta funciona bien hasta 1793 cuando se precipitan los acontecimientos políticos; el Duque es guillotinado el 6 de Noviembre de 1793 y sus propiedades son confiscadas. La planta se ve incluso antes abocada al cierre, por la imposibilidad de conseguir ácido sulfúrico, al ser requisadas en el país con fines bélicos todas las existencias de azufre y nitrato potásico, dada la situación de emergencia. A esto se unía la urgente necesidad de aumentar la producción de sosa, ya que la procedente de España, vía normal de abastecimiento, estaba en suspenso, y en adición a sus usos normales, la sosa debía sustituir (en lo posible) a la potasa; todas las remesas de esta última se destinaban a la fabricación de salitre (nitrato potásico).

El Comité de Salud Pública adopta, tras una proposición de Carny, el decreto sobre la sosa el 28 de enero de 1794, obligándose a los inventores de los procesos de manufactura de sosa a partir del cloruro sódico, a sacrificar en aras del país el fruto de su descubrimiento. Se designa a Darcet y colegas comisionados para reunir y publicar toda la información disponible sobre el particular, lo que se hace en fecha de 29 de junio (Anon, 1794; Lelievre et al., 1794, 1797; Pelletier, 1798, pp 144-247). El extenso documento que se elabora (Anon, 1794), y que incluye grabados de los hornos y de otros equipos y planos de plantas, permanece (Gillispie, 1957, p. 158) como la más importante fuente de conocimiento sobre el proceso de Leblanc y los restantes procesos.

El informe publicado por Lelièvre et al., pasa revista a los procesos usados o propuestos por Athénas (asociado a Malherbe), Guyton y Carni, Ribancourt, Malherbe, Chaptal y Bérard, Souton, etc..., indicando que el de Leblanc era el mejor, aunque presenta un abanico de diversas técnicas utilizables en función de las circunstancias locales; no era evidente para los autores que el procedimiento de Leblanc fuera el único viable. Por otra parte, la industria para fabricar sosa que Leblanc había montado junto con Dizé, apenas había producido más sosa que los fabricantes que utilizaban procedimientos de otros inventores.

La fábrica llegó de nuevo a manos de Leblanc en 1800 como indemnización por la publicación del proceso, y la asociación formada con Shée y Dizé se disuelve por mutuo acuerdo entre las partes, no pudiendo encontrar Leblanc el capital necesario para ponerla de nuevo en marcha. Dizé se había incorporado al ejército en donde lleva a cabo una prometedora carrera (Gélébart, 1949; Pillas y Ballard, 1906; Rouquette, 1965; Wisniak, 2008) como farmacéutico militar, llegando a ser jefe de la Farmacia Central de la Armada. En 1806 tras haber planteado a lo largo de los años un sin fin de reclamaciones con poco éxito, pobre y arruinado, Leblanc se quita la vida. La historia de (Hall, 1973, p. 80)

“...cette découverte de Leblanc (ou plutôt de Leblanc et Dizé)...”

es muy compleja y muy rica en matices (Anastasi, 1884; Baud, 1935; Dumas, 1856; Hall, 1973; Pillas y Ballard, 1906; Wisniak, 2006, 2004, 2003), como para poder resumirla aquí.

La adopción de una iniciativa para la obtención de sosa artificial era motivo de general aplauso (de la Methiere, 1801, pp 77-78), insistiéndose tanto en las oportunidades de negocio que ofrecía como en la importancia que tenía para diversos sectores de la economía “

“Pajot-des-Charmes est parvenu à décomposer le sel marin pour en retirer le natron en grand. La belle manufacture des glaces de St. Gobin, dont il est nommé le directeur, va profiter de sa découverte ; on n'y sera plus obligé de tirer les soudes d'Espagne pour s'y procurer du natron; Outre l'impossibilité de le faire en temps de guerre, on épargnera près de deux millions que cette manufacture, dans les temps florissans, employoit à cet objet.

Le même savant a fait sans alkali de très-beau verre qu'il m'a fait voir.

Leblanc a également perfectionné son procédé pour décomposer le sel marin.

Je ne cesserai de le répéter; cette décomposition du sel marin pour obtenir le natron est une des choses les plus intéressantes pour la France, et des plus lucratives pour l'auteur. La France fait une consommation considérable de natron pour ses verreries, pour le blanchiment de ses toiles, pour ses savonneries. ..Ainsi on ne sauroit trop encourager ceux qui se livrent à ce genre de travail”.

La fabricación industrial de la sosa no comienza verdaderamente a existir hasta 1805, con las grandes manufacturas de Sain-Quentin y de San Denis. En la exposición industrial de 1806 se muestran los espejos enviados por la fábrica de Saint-Goben, preparados con sosa artificial. El procedimiento de Leblanc no era ni el único ni el primero que permitía fabricar sosa a partir de sal marina y su superioridad no resultaba evidente a los ojos de los contemporáneos. Los consumidores reprochaban a la sosa de Leblanc su olor hepático debido a la presencia de ácido sulfhídrico. La sosa artificial era al principio más cara y químicamente inferior a la sosa natural. En la obra de la Química aplicada a las artes de Chaptal (1807) todavía se proponen un ramillete de opciones

“On peut extraire directement la soude du sel marin par plusieurs procédés.

Le premier, que j'ai pratiqué très en grand, dans ma fabrique de produits chimiques, établi à Montpellier, se borne aux opérations suivantes :

On prend 400 parties de litharge tamisée, qu'on répartit, par portions égales, dans des terrines de grès : on dissout, en même temps, 100 parties de sel marin dans 400 d'eau...

Le second procédé, proposé par MM. Carny et Guyton, consiste à éteindre la chaux vive avec l'eau, et à y ajouter ensuite une dissolution saturée de sel marin, pour en former une pâte...

On a trouvé plus d'avantage à décomposer le sulfate de soude : et MM. Leblanc, Dizé, Alban, Bourlier, etc. on fait connoître, à ce sujet, des procédés plus ou moins économiques.

NN. Leblanc et Dizé mêlent et broient 1000 parties sulfate de soude avec 550 charbon, et 1000 craie de Meudon lavée. On n'introduit la craie qu'après que le mélange de deux premières substances est opéré....

M. Alban, directeur de la fabrique de Javelle, opéroit la décomposition du sulfate de soude par le procédé suivant: ...

MM. Bourlier et Pluvinet, qui, dans leur fabrique de sel ammoniacque, forment une grande quantité de sulfate de soude, décomposent ce sel de manière à retirer une soude, qu'on préfère, dans le commerce, à toutes celles qui y étoient connues avant celle-ci

M. Carny formé des établissements près des salines de la Franche-Comté pour décomposer le sulfate de soude qu'on extrait des eaux salées par leur évaporation, et en retirer la soude. Les produits on déjà une grande faveur dans le commerce”.

En la primavera de 1808, la Gran Armada de Napoleón invade España, lo que tiene como consecuencia la interrupción duradera del aprovisionamiento de soda de origen español. Este mismo año aparecen en París las primeras “soudières” y con objeto de que Francia conserve su independencia frente a los mercados extranjeros, Napoleón I promulga dos decretos: el 13 de Octubre de 1809 se exime de todas las tasas a la sal destinada a las “soudières”, y el 11 de Julio de 1810 se prohíbe la importación de soda vegetal extranjera. Gracias a estos dos decretos, una veintena de empresas se instalan en Marsella entre Octubre de 1809 y diciembre de 1810 para afrontar la producción de ácido sulfúrico y carbonato de sodio.

El proceso llegó a ser económico solo después de una especial remisión del impuesto sobre la sal en 1807; en 1810 era aplicado ampliamente (Karmin, 1912; Partington, 1970, p. 564). A partir de este momento las manufacturas de sosa se multiplican por todo el país.

Que el horizonte no estaba despejado en aquellas fechas, anima a Descroizilles a formular (Anon, 1810, p. 239) a la Sociedad del Fomento de la Industria nacional, la proposición que sigue:

“Proposition d'un prix pour la fabrication de la soude. M. Descroizilles a proposé pour sujet de prix à offrir par la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale :

Quel est le procédé de décomposition le plus convenable pour la conversion du sulfate de soude, en soude qui puisse remplacer avec économie celle qui s'importe en France ?. Ce chimiste a développé les motifs qui lui sont regarder comme nécessaire

d'encourager la fabrication des soudes artificielles pour remplacer la potasse, qu'on pourroit, selon lui, réserver presque exclusivement aux fabriques d'alun, de salpêtre et de savon mou. Il croit pouvoir présager à la Société qu'elle n'aura pas moins à s'applaudir d'avoir excité l'industrie nationale à la fabrication de la soude, qu'à celle de l'alun qui déjà suffit aux besoins de la France.

La proposition de M. Descroizilles a été renvoyée à l'examen du Comité des Arts Chimiques”.

El procedimiento de Leblanc lleva su tiempo antes de que alcance su apogeo y sea explotado con éxito en Francia. Tuvo que enfrentarse a una serie de problemas (Brook, 1992, Wisniak, 2003), se despilfarraban los materiales y trabajo, por cada tonelada de materias primas que se consumían solo se obtenían 0,16 tonelada de producto, la cantidad de residuos que se producía era abrumadora, teniendo un fuerte impacto ambiental, con el efecto negativo que esto tenía sobre el medio ambiente y la agricultura, contribuyendo además a desprestigiar notoriamente la imagen pública de la química.

El transporte del ácido sulfúrico resultaba peligroso y por esta razón los fabricantes de sosa tendían a producir su propio ácido, lo que motivó la diversificación (Baud, 1932, p. 259) y a la concentración (Fig. 3) de las industrias

“Dès le premier quart du XIXe siècle, les principales soudières ou fabriques de soude Leblanc tendent à présenter le phénomène économique de concentration que l'on définit aujourd'hui, nous le signaleront « concentration verticale ou intégration » et qui entraîne, sous une même direction et dans des ateliers rassemblés sur le lieu de production d'une matière première, le plus souvent extraite du sol, une série de fabrications derivant l'une de l'autre”.

El azufre requerido para la fabricación del ácido sulfúrico se extraía de Sicilia. En 1838 una compañía comercial francesa (Messr. Taix et Cie de Marsella) se hace conceder por el Rey de Nápoles el monopolio del azufre, a pesar de la reclamación de Francia e Inglaterra. Una vez dueña del mercado, el precio del azufre se eleva considerablemente. Francia acude a la pirita marcial (S_2Fe), producto ya utilizado durante la revolución. Los ingleses buscan nuevos procedimientos de fabricación de ácido sulfúrico y explotan las piritas de Irlanda, España (1856) y Noruega (1859), dominando completamente en 1860 el mercado de las materias primas en el extranjero.

El procedimiento de Leblanc-Dizé es rápidamente conocido, bien por la Descripción publicada bajo los auspicios del Comité de Salud Pública (1794) o por los extractos publicados en los Annales de Chimie (1797) o el Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire Naturelle (1797). William Losh viaja a París tras la firma del tratado de

Amiens, abriendo a la vuelta un establecimiento (en Walker-on-Tyre) cuya producción es escasa.

Parkes (1815, III, pp 184-189) alude a las riquezas naturales de las Islas, animando a la producción de sosa a partir de la sal marina, como han hecho los franceses, apelando al patriotismo, y llamando la atención sobre una valiosa memoria de Le Blanc, Dezee y Pelletier, publicada en los Anales de Química donde se describe con gran detalle la obtención del producto, que obviaría así la necesidad de adquirir la Barrilla española, insistiendo al final en la necesidad de suprimir el impuesto relativo a la sal. Adjuntamos de seguido tanto el texto como los comentarios. Notar que el método de obtención corresponde a Leblanc (no separado) y Dizé (no Dezee) y que los autores del informe son Lelievre et al. (1794, 1797)

“The rocks of salt in the British Islands are far from being inconsiderable; but the many thousands of tons of it which are continually washing our shores, would furnish a most plentiful supply for every purpose whatever, whether for manufacture, agriculture, or any other branch of the arts. Its decomposition, so as to separate the soda, would not be difficult; and when this shall be effected, it would preclude the necessity of sending the wealth of the kingdom to foreign countries for the purchase of mineral alkali, would our Government allow us to take, without duty, that which Nature offers so profusely for our acceptance.

If Government would allow us either rock salt, or sea water, free of duty, various means might be devised for producing an abundant supply of the alkali in question.

In the nineteenth volume of the Annales de Chimie there is a very valuable memoir by those eminent chemists, Le Blanc, Dezee, and Pelletier, and which was published by the order of the Committee of Public Safety during the period of republicanism in France, which gives various methods by which muriate of soda (common salt) might be decomposed, and the alkali prepared for sale, so as to supersede the necessity of their buying Spanish barilla.

This memoir, which is very long and circumstantial in its details, offers so many interesting considerations to the people of France, that an English man must be devoid of all patriotic feelings who could read it without wishing it were in his power to offer some other source of revenue to the consideration of his own Government, or some article equally efficient in its produce, to be accepted as a commutation for the present impolitic duties on salt.

This subject has often occupied the attention of Parliament, and the Reports of its Committees contain a variety of arguments and facts to show the existing necessity for the total repeal of the present laws relating to salt...”

Este texto, prueba que a pesar de que varios químicos ensayaron el método en una escala modesta, la explotación del procedimiento de Leblanc y Dizé se lleva a cabo en Gran Bretaña con algo de retraso.

James Muspratt (1793-1886), antiguo aprendiz de farmacia, entonces un hombre joven, y emprendedor (que había luchado en España en la Guerra de la Independencia) comienza a manufacturar en gran escala la sosa en Liverpool en 1824 cuando, gracias a Samuel Parkes, se suprime (Kurzer, 1997) el impuesto sobre la sal, en 1823. La reducción del impuesto sobre la barrilla, y la abolición del impuesto sobre la sal, junto a un clima económico propició favoreció la empresa de Muspratt. La elección de Liverpool no era vana; un gran puerto de importación y exportación en esa época. Muy cerca se encontraban los terrenos salíferos de Cheshire; sal que dada su pureza se adecuaba mejor a la reacción con el ácido sulfúrico (Parkes, 1820, II, 79) que la sal marina, empleada en Francia

“Les raffineurs font ordinairement fondre le sel marin fossile dans de l'eau de mer, pour le faire recristalliser; mais comme l'eau de mer contient, outre l'hydro-chlorate de soude, de l'hydro-chlorate et du sulfate de magnésie, deux sels nuisibles dans les salaisons de viande et de poisson ⁽⁵²⁾, une maison de commerce de Londres a pris un brevet pour le raffinage du sel marin fossile, par la fusion à feu nu dans des fourneaux à réverbère (Le sel, ainsi raffiné, se trouvant privé de toutes les impuretés de l'eau de mer, et de son eau de cristallisation, est supérieur en qualité à tous les sels étrangers; il ne décrépite pas au feu; aussi le vend-on deux livres sterling la tonne, exempt de droit, tandis que celui de Cheshire ne se vend qu'une livre). Le sel fossile, le plus pur que l'on connaisse est celui de la montagne de Cheshire. Tous les sels que nous avons, qui ont été fabriqués sur les côtes par l'évaporation de l'eau de la mer, sont loin d'être purs”.

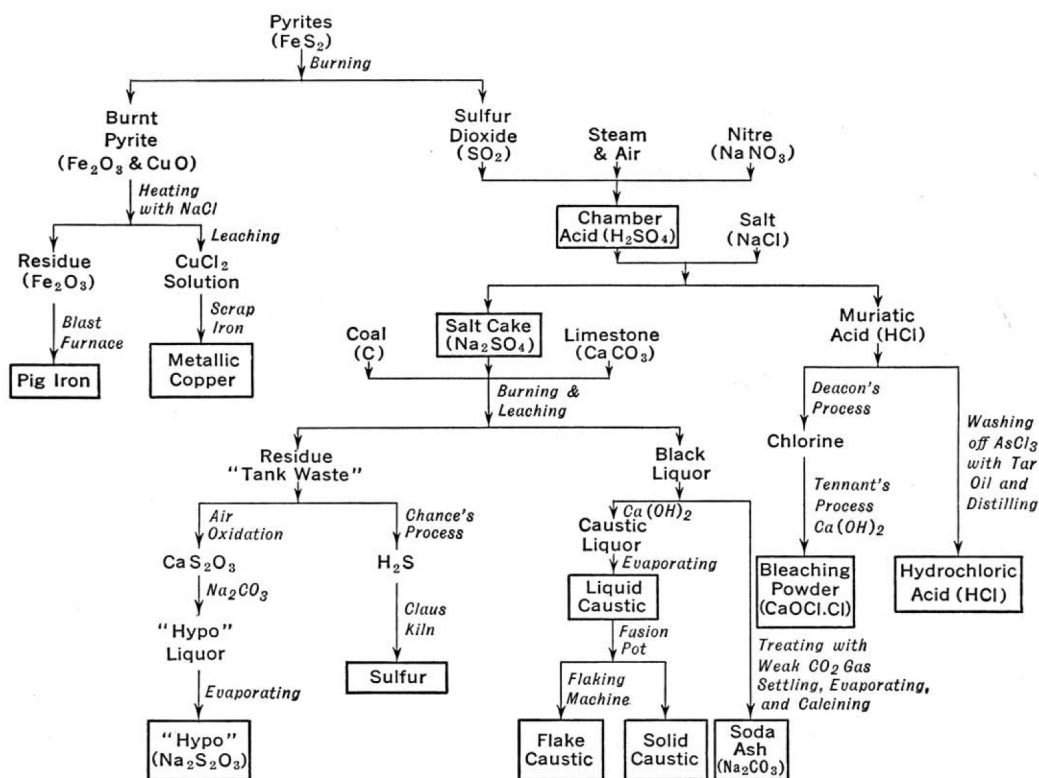
Además, Liverpool, gracias al río Mersey, caudaloso, tenía un fácil acceso a los yacimientos de hulla situados en las Midlands (Condados centrales). El método de Leblanc-Dizé demanda sobre todo una buena cantidad de hulla, bien para suministrar el calor a los hornos, o como materia prima para la conversión del sulfato de sodio en carbonato. Aunque el ácido sulfúrico podía adquirirse en Inglaterra, Muspratt instala allí las cámaras de plomo y construye su propia factoría.

En Liverpool había un gran número de fabricantes de jabón que tenían una gran necesidad de sosa. No obstante, eran reacios (Gittins, 1971) a adoptar una nueva sosa sintética hiciera a una parte de su equipo obsoleto, creando al mismo tiempo un nuevo problema de obtención de sales, sin rendir productos secundarios. Los fabricantes además mostraban poca disposición a emplear una nueva sosa (foul-smelling black ash) que tenía un aspecto extraño e impuro. Los hijos de Musprat cuentan más tarde que su padre (que los envió a Alemania a formarse) debía mostrar a los fabricantes como utilizar su producto, e incluso dárselo gratuitamente (Hall, 1973), al principio, para que

apreciaran su valor. Una vez conquistada Liverpool Musprat satura el mercado londinense. En 1830 se orienta hacia la elaboración de un producto blanco más fuerte (white ash), de fácil transporte y almacenaje sin deterioro indefinidamente. Esta forma de soda sintética permitía (Barker et al., 1956) el uso de aceite de palma en la producción del jabón, en lugar de las más costosas grasas animales. Casi todo el jabón destinado a la exportación se hacía con aceite de palma, cuya importación creció considerablemente (Henderson y Osborne, 2000)

“It is not surprising that palm oil imports from West Africa, which from 1790 to the abolition of slavery in 1807, averaged about 200 tons per year, rose by the mid-1850s to about 39 000 tons, and in the closing decade of the century averaged 45 000 tons per annum”.

aumentando el volumen de negocio (Barker et al., 1956) de forma espectacular, convirtiéndose en un tema de importancia nacional e incluso internacional. El consumo de jabón, que antes había sido un artículo de lujo, crece de forma considerable como consecuencia de la vida industrial urbana.



Courtesy Reinhold Publishing Company
RAMIFICATIONS OF THE LEBLANC SODA PROCESS

FIG. 3. Ramificaciones del Proceso de Leblanc (J. Chem. Educ. 1943, 20(1), 11-20)

La sosa cáustica sólida es introducida en el mercado en 1844 cuando Weisenfeld la obtuvo a partir de los “tank liquors” por fusión con nitro para separar impurezas tales como sulfuro de hierro. Durante la primera mitad del siglo XIX e incluso más tarde, la industria de los álcalis (Hardie y Pratt, 1966) fue la industria química, como se desprende de estos comentarios de Dumas (1856)

“Depuis le commencement du Siècle toute l’industrie des produits chimiques en Europe pivote autour des manufactures de soude artificielle et s’empare de leurs procédés on vit de leur produits. On peut estimer qu’en 1855 les usines à soude on produit en Angleterre 150 millions de kilogrammes de cet alcali à divers états, on mis en mouvement une valeur de 30 millions. En France, la production s’est élevé a 60 ou 80 millions de kilogrammes et elle peut être considéré comme égal au môns à ce chiffre pour le reste de l’Europe”

cuya importancia ha sido numerosas veces resaltada, i.e. Gossage (1862, p. 281)

“This invention had done more to promote civilization than any other chemical manufacture”

Esto se logró, no obstante, a costa de la destrucción de los medios tradicionales de subsistencia de las comunidades agrícolas de Irlanda, Escocia, Bretaña, España y el Mediterráneo, que dependía de la recolección y la calcinación de plantas para obtener barrilla y potasa

Los subproductos vegetales de las cenizas de potasa cedieron gran parte de su papel (Miller, 1980) a la industria alcalina de la sosa sintética tras 1825, pero consiguieron mantenerse, ya que los usos industriales y farmacéuticos requieren propiedades solo disponibles en las sales de potasio. La manufactura del jabón blando, muy usado en la fabricación de artículos de lana, revestía gran importancia. En esta línea, tenía preferencia la potasa americana a la rápidamente creciente industria química británica, debido a su elevado contenido cáustico y escasa contaminación por sales de sodio.

La fuerte demanda de las cenizas de potasa por parte de la industria británica persistió hasta 1870, y concluyó con la explotación comerciales de las primeras sales de potasio procedentes de la minas en el subsuelo de Stassfurt en Alemania. Este producto, obtenido hoy completamente a partir de recursos minerales, es uno de los ingredientes más importantes de los fertilizantes químicos, que tienen una gran significación a escala mundial, y cuyos nutrientes son fundamentales para el rendimiento de las cosechas.

Ernest y Alfred Solway ponen a punto en 1863 el proceso de “amonio-soda” que pronto superó al de Leblanc. La mayor causa del declive del proceso Solway ha sido el descubrimiento de depósitos naturales de trona en Wyoming y California. La producción comercial de trona se ha acelerado desde el descubrimiento de los yacimientos en 1948, mientras que la producción de sosa Solway ha permanecido constante (Glanville y Rau, 1973).

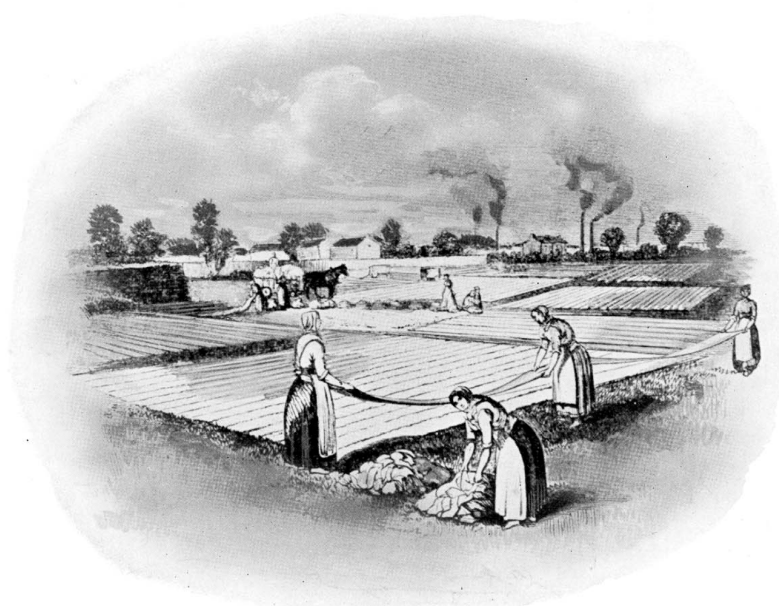
EL PROCESO DE BLANQUEO

La palabra blanqueo se deriva probablemente del término francés “blanchiment”, que significa el proceso de volverse blanco (Anon, 1854, p. 757). La introducción del cloro constituye el inicio de una nueva era en la industria del blanqueo. Scheele, descubridor del gas cloro en 1774 y describe su peculiar propiedad de destruir el color de la materia vegetal, en un trabajo sobre el mangenoso publicado en las Memorias de la Real Academia de Estocolmo. La sustancia recibe el nombre (Fors, 2003; Scheele et al., 1897) de ácido marino desflogisticado debido a la suposición de producirse al sustraer la hipotética substancia denominada flogisto del ácido muriático (HCl). Berthollet (1785, impreso en 1788) da cuenta de su valor como agente de blanqueo, y es el primero en producir hipocloritos (agua de Javel), que prácticamente ha sido desde entonces el único agente de blanqueo utilizado para las fibras vegetales. Influenciado por las nuevas teorías químicas existentes, Berthollet explicaba la acción del gas indicando que el cloro suministraba el oxígeno que transfería al objeto blanqueado. Davy muestra más tarde que el cloro es incapaz de alterar los colores vegetales y que su operación de blanqueo (Scheele et al., 1897) depende enteramente de su propiedad de reaccionar con el agua y liberar oxígeno. La química y no la práctica empírica, es la que aporta el desarrollo notable del proceso de blanqueo.

Previo a la introducción del cloro, el procedimiento de blanqueo era lento y tedioso (Nieto-Galán, 1996, p. 221). La primera operación era la del remojo, o inmersión del hilo en agua caliente o en una disolución alcalina fría. Cuando se usaba agua, la operación duraba tres o cuatro días, siendo 48 horas suficientes con la lejía (sosa cáustica). Los artículos se lavaban y hervían en disolución alcalina de cuatro o cinco horas, exponiéndose sobre la hierba de dos o tres semanas. Se hervían de nuevo, sacudían, lavaban y exponían (“crofted”) nuevamente. Estas operaciones se repetían unas cuatro o cinco veces, reduciéndose cada vez la fuerza de la disolución alcalina. El número dependía de la calidad de los artículos; el lino requería al menos seis meses y los artículos de algodón de tres semanas a tres meses. El siguiente proceso era el de agriado (souring), que hasta la mitad del siglo XVIII, consistía en dejar en remojo los artículos durante varias semanas en mantequilla de leche agriada. Francis Home (1779, p. 99) preconizó el uso de ácido sulfúrico (vitriolo) en lugar de mantequilla de leche, acortándose la operación hasta unas horas

128. La leche necesita cinco días para hacer su efecto; pero el aceyte de vitriolo le bastan cinco horas, y puede ser que cinco minutos para hacer el suyo...

¿Qué uso tendrían las invenciones mecánicas que incrementaban la producción del algodón y de lino si hubieran requerido de meses para su término? Resulta curioso que cuando se adoptó el cambio se puso el mismo grito en el cielo alertando contra su efecto corrosivo (Anon, 1854, p. 758). Lo mismo ocurrió más tarde con el cloro.



Pictorial Gallery of Arts

BLEACHING GROUND AT GLASGOW

This kind of scene is typical of a large number of towns important in textile developments in Great Britain during the first half of the nineteenth century.

FIG. 4. Blanqueo de los tejidos al aire libre (Park y Glouberman, 1932).

Debido a este descubrimiento, una gran parte del algodón inglés y de la tela de lino, que se enviaba previamente al extranjero, en particular a Holanda, se blanquea ahora en su lugar de origen. El bajo coste con el que podía prepararse el ácido sulfúrico mediante el proceso de las cámaras de plomode Roebuck, menos de un tercio de su precio primitivo, facilitó su introducción (Home, 1779, p. 99) en la industria del blanqueo

129. El accido que se saca de la leche es muy caro, y por lo ordinario cuesta trabajo hallarle; pero el vitriolo es cosa barata, y puede conseguirse facilmente en todo tiempo.

Como consecuencia del método de Home (Anon, 1854; Park y Glouberman, 1932, p. 1148), se establecen campos de blanqueo (Fig. 4) en Escocia, Irlanda, y en la parte norte de Inglaterra. Más tarde, Lancashire se hace famosa por sus terrenos de blanqueo. El bajo costo del alquiler de las tierras fue una de las razones que fomentaron el establecimiento de imprentas en dicha región. Los blanqueadores de verde jugaron tal papel a su vez en los desarrollos locales, que estaban protegidos por ley de los ladrones; el robo de la ropa era una ofensa capital, y en 1786 llegó a ser ejecutado un hombre en Bolton por robar treinta yardas de este material. Como resultado de las enseñanzas de Home (Edelstein, 1948, p. 145), y de otros químicos eminentes como Cullen y Black, los fabricantes se interesaron en la aplicación de la química a sus procesos, lo que motivó y en parte los tremendos avances químicos que tuvieron lugar al finales de siglo. Investigación y experimentación unidos de la mano conducen al logro de grandes beneficios.

PRIMEROS ANTECEDENTES: GEOFFROY LE CADET Y EL EXAMEN DEL VINAGRE

Boyle, en 1663, es uno de los primeros investigadores que aplica el principio volumétrico con propósitos analíticos (Rancke-Madsen, 1958, pp 17-19), aunque en realidad no elabora ningún procedimiento concreto. Indica que es posible establecer la concentración de un ácido añadiéndolo a una disolución de un indicador coloreado hasta cambio de color (germen de las volumetrías de neutralización). Poco antes, Johan Glauber, en 1658, describe en un libro la preparación de salitre puro a partir de ácido nítrico y de potasa hasta cese de la efervescencia (Szabadváry, 1992, p. 200), lo que puede considerarse como una rudimentaria valoración, dado el método empleado para señalar el punto final.

El primer análisis volumétrico se lleva a cabo por Geoffroy (1729, p. 69), en un trabajo remitido a la Academia Francesa, en el que describe un método para la determinación de la concentración de vinagre. Se añade sal de tártaro sólida (carbonato potásico) al vinagre, hasta cese de la efervescencia, determinándose la cantidad de reactivo consumido gravimétricamente:

“c’est en suivant leur idée, que je prends pour mes essais deux gros de chaque espèce de Vinaigre que je pese bien exactement, je les mets dans des Verres dont les fonds sont arrondis ; j’y jette peu-à-peu du Sel de Tartre pur, bien sec & en poudre fine ; ce que je continue de faire jusqu’à ce que la fermentation cesse. L’Acide du Vinaigre s’amortit ; la liqueur devient un peu salée, & la fermentation cessée, je connois le degré de force du Vinaigre par le plus ou le moins de Sel de Tartre qui a été nécessaire pour absorber l’acide de cette liqueur, & dont il s’est faoûlé en fermentant ; ce qui va ordinairement depuis quatre grains pour les Vinaigres de Paris les plus foibles, jusqu’à huit, pour les plus forts. Ceux d’Orléans en absorbent onze ; & un Vinaigre qui sera fait de bon Vin, peut aller jusqu’à douze ; ce que j’ai expérimenté.”

La idea a la que se refiere Geoffroy le Cadet al comienzo del párrafo anterior es expuesta por Homberg (1699, p. 49), también en las Memorias de la Real Academia de Ciencias, en un trabajo que comienza:

« La Chymie demande plus qu’aucun autre art une exactitude très-grande dans toutes ses opérations, non seulement pour le choix des matières que l’on y veut employer, mais aussi pour leur quantité... »

idea adelantada por Stahl en sus Opuscles chymiques, pag 418.

Claude-Joseph Geoffroy (1685-1772), maestro boticario en 1703 y miembro de la Real Academia de Ciencias de Paris en 1752 (Anon, 1931; de Fouchy, 1756), era hermano de Etienne-François Geoffroy (el viejo), maestro boticario en 1694 y miembro también de la Academia de Ciencias (Lafont, 2007, pp 216-217; Planchon, 1898, pp 254-255), célebre por sus estudios sobre la afinidad química (Holmes, 1996; Geoffroy, 1996, 1718).

Al comienzo del siglo XVIII en Francia, la doctrina de la afinidad (química) trataba de ordenar las reacciones químicas (Habashi, 1999, p. 34) en términos de lo que hoy día se conoce como series de desplazamiento. La doctrina de la afinidad química constituyó un paso muy importante en la construcción de una química cuantitativa, capaz de beneficiarse de la nueva filosofía mecánica y de las ideas germinales del atomismo físico, a pesar del fallo en establecer series únicas verificables, puesto que los efectos de la acción de masas no se tenían en cuenta. Quizás el paso más significativo en el desarrollo fue la publicación en 1718 por Etienne Geofroy, de una tabla de afinidades químicas. Esta tabla fue reproducida al final de los “*Éléments de Chymie-Théorique*” (Macquer, 1749, 1753, 1756), sin alteraciones, así como en la traducción inglesa de esta obra, aunque no nos consta que lo fuera en la española (Macquer, 1784).

LA INDUSTRIA DE LOS ALCALIS Y DEL BLANQUEO: HOME Y LEWIS

Hasta el siglo XVII el reino vegetal se observa y describe en el marco de la tradición de la Materia Médica de Dioscórides, texto práctico al servicio de la medicina, que contempla gran número de plantas medicinales (Sala, 2003, p. 71). Algunas de las plantas de las que se extraían las cenizas, e incluso las propias cenizas tenían usos terapéuticos (Josset, 1996; Sapsford, 2009), por lo que se incluyeron en dichas obras y, más tarde en las Farmacopeas oficiales.

A finales del siglo XVII, la diferencia entre los dos álcalis fijos, carbonato de sodio y de potasio eran conocidas. La sal de sodio o álcali mineral (llamada así dada su presencia como hidrato en la fluorescencia de los lechos de sal en el desierto egipcio) se obtenía fundamentalmente a partir de cenizas de plantas marinas, que convierten el cloruro sódico del agua del mar en oxalato, tartrato y otras sales orgánicas, y que por incineración y lixiviación originan sosa (Gillispie, 1957, p. 154). Se denominaba barrilla a las cenizas obtenidas al quemar algunas plantas que crecían en estado silvestre a lo largo de las costas mediterráneas. La de mejor calidad, era producida en la provincia de Alicante (Anon, 1794; Avendaño López, 1993; Fernández Pérez, 1998; Kirwan, 1789; Lelievre, 1797).

La sal potásica o álcali vegetal se obtenía de las cenizas de plantas terrestres (Reilly, 1951) y en esa época dominaba la escena ya que era más barata y más fácilmente accesible que la barrilla, cuyo mercado era además incierto. La palabra potasa es de origen comparativamente moderno y se deriva del hecho de que los extractos alcalinos de cenizas de madera (Browne, 1926, p. 749) se concentran en una forma sólida en granos (spots). El proceso de lixiviación de las cenizas de madera para obtener álcalis solubles que contienen era conocido por los griegos y romanos que sin embargo no fueron capaces de distinguir entre potasa y sosa, recibiendo ambas el nombre de *nitrum*.

El carbonato potásico crudo procedente de las cenizas, solía purificarse por tratamiento del producto pulverizado con la mínima cantidad de agua fría necesaria para disolver el carbonato, filtrado del residuo no disuelto de sulfato potásico y otras sales menos solubles, evaporación a sequedad y nueva calcinación, obteniéndose así las cenizas perladas (Browne, 1926, p. 753), que aunque de superior color y pureza a la potasa cruda, todavía contenía una cantidad perceptible de cloruro potásico y otras sustancias más solubles.

En 1807 Humphry Davy separa un nuevo elemento (Weeks y Leicester, 1967, p. 438) por electrolisis de la potasa cáustica fundida y le dio el nombre de potasio, y el símbolo químico K (Latín Kalium), del árabe kali o keli, esto es, la ceniza de la planta de la cual se obtienen los compuestos del metal alcalino. De la misma manera, describe el álcali hermano que llamó sodio, cuyo símbolo es Na (Natrium, natron).

La antigua industria escocesa de las algas (kelp, especialmente del género *Laminaria*) era la fuente de álcali natural (Clow y Clow, 1952, pp 65-90). Aunque la química analítica asociada a esta industria era más bien escasa, el método de Tennant (1817) de estimar barrilla (álcali impuro) es un ejemplo de análisis volumétrico. La antigua industria del blanqueo, arte empírico que tiene sus orígenes en la tecnología helenística, dependía de las propiedades clarificantes de las disoluciones alcalinas y antes de ser disponible el álcali sintético de Leblanc, la industria usaba álcalis naturales (Baldwin, 1927; Barker et al., 1956; Campbell, 1978) procedentes de algas y otras plantas. Estas actividades empíricas carecían del conocimiento químico que hoy tenemos.

Los historiadores de la ciencia no dejan de sorprenderse (Christie, 1974, p. 122) por el número de científicos eminentes que florecen en Escocia a mediados del siglo XVIII. Colin Maclaurin, Alexander Monro Primus, William Cullen, Joseph Black, y Robert Whytt, no necesitan presentación. Sus aportaciones se complementan con las de otros menos conocidos, pero sin duda igual de eminentes, tales como Francis Home, Charles Alston y Henry Homes. Aunque sea difícil aportar una contestación inmediata al porqué la ciencia escocesa emerge con fuerza en el siglo XVIII ocupando en Europa una posición prominente, la existencia de esta pléyade no puede adscribirse a una mera coincidencia. Su transcurrir es, sin duda, una consecuencia de la transformación económica y del simultáneo logro cultural de la Ilustración escocesa. La Philosophical Society of Edinburg se crea en 1737.

Aunque la química había sido practicada antes del siglo XVII por experimentadores como Robert Boyle, languidece más tarde. Los grandes logros de Newton en las ciencias matemáticas habían situado a la mayor parte de los británicos (Golinski, 1999, p.11) en su órbita, en detrimento de los estudios químicos. Para Thomas Thompson, el nombramiento de William Cullen (1710-1790), en 1756, para ocupar la Cátedra de Química de la Universidad de Edimburgo es el acontecimiento que hace resurgir (Golinski, 1999, p. 11; Thomson, 1830, I, p. 307) el interés en la disciplina.

FRANCIS HOME

Francis Home (1720-1813), Fig. 5, miembro de una familia de abogados se educa en Duns (capital de Berwickshire). Ejerce como aprendiz de Rattray (Enders, 1964, p. 103), facultativo médico de la ciudad de Edinburgo, donde estudia Medicina. Antes de licenciarse, a la edad de 23 años, participa en la Guerra de Sesesión de Austria como cirujano del 6º Regimiento de Dragones en Flandes, cerca de Ghent, sirviendo en Dettingen, 1743, y Fontenoy, 1745, regresando a casa en 1748, una vez firmada la paz en Aix-la Chapelle. En el intervalo entre campañas complementa su formación en la Facultad de Medicina de Leyden, a la que acude. Se gradúa en Edinburgo en 1750, donde se establece, y obtiene la Licencia en el Colegio de Médicos en 1751, llegando a ser Fellow de dicha institución en 1752 (Enders, 1964; Home, 1928). Su vida es un ejemplo de entrega a la enseñanza, la práctica y la investigación.

En 1758 es elegido primer Profesor de Materia Médica de la Universidad y publica en 1770 su *Methodus Materiae Medicae*, un compendio de materias básicas de drogas destinado a los estudiantes. En 1775 sucede a Cullen como Presidente del Colegio de Médicos de Edinburgo. Home es designado uno de los “his Majesty’s Physicians” por Escocia. A pesar de sus preocupaciones médicas, que se traducen en la publicación de una serie de obras dignas de mención, Home encuentra tiempo y energías como para dedicarse a efectuar investigaciones químicas, hecho que despierta sorpresa y admiración. En 1756 publica dos obras importantes. Una de ellas “*Experiments on Bleaching*”, preparada por expreso deseo del “Honourable Board of Trustees for the Improvement of Fisheries and Manufactures” (Page, 2002, p. 109). La obra, destinada a los blanqueadores de la región, se expone en diferentes conferencias, en las que se hacían públicos algunos de los experimentos que se describen. La obra se traduce al francés en 1762 y del francés al alemán en 1777 (*Versuche in Bleidhen*), y al español (Fig. 6) en 1779. La segunda edición inglesa publicada en Dublin (Home, 1771) tiene un apéndice con contribuciones de Ferguson (1771), Black (1771) y MacBryde (1771).

En su exposición de motivos, Home (1779, p. 9) critica el hecho de que la química se vea restringida al campo de las preparaciones farmacéuticas, en contraposición a lo que él denomina verdadera química, cuyo alcance es más amplio

12 En otros tiempos era la Química una cosa de locura y extravagancia; pero de algún tiempo à esta parte se la ha estrechado yá algo más de lo necesario, y se la han dado unos límites demasiado reducidos. Rara vez de la hace servir para otra cosa que para composiciones medicinales, como si no pudiese hacer otros servicios à los hombres; y en verdad, que su extensión es mucho mayor que todo eso...

A esta es à la que se puede llamar verdadera Quimica, o Qumica filosofica, segun la expresión del célebre Boyle, o Quimica universal, como la llama el Doctor Shaw, para distinguirla de la Quimica que solo se limita à los medicamentos...



FIG. 5. Pintura del Profesor Francis Home (1719-1813), por David Allan (atribuido). Oleo sobre lienzo (71x55 cm). The University of Edinburgh Fine Art Collection. El retrato se encuentra en el despacho del Decano de La Facultad de Medicina de Edimburgo (Enders, 1964, p. 102

<http://www.bbc.co.uk/arts/yourpaintings/paintings/professor-francis-home-17191813-93997>

Home (1779, p. 14-15) establece una relación estrecha entre la química y el arte del blanqueo, a pesar de no haberse concebido nunca este punto de vista, y sostiene que la teoría fundamenta la buena praxis, siento esta premisa fundamental para el progreso del arte. El conocimiento de la naturaleza de los productos redunda en un ahorro de tiempo, y es lo que nos permite conseguir los fines deseados

18 De ningún modo conozco Arte alguna que dependa tanto de la Química como la de Blanquear los lienzos; ni tampoco hay otra que se haya examinado menos bajo este respecto. Echar à macerar los lienzos en agua tibia, colar la legia, aplicar los accidos, enjabonar las orillas, regar los lienzos, y hacer que se sequen alternativamente; ¿no son todos unos procedimientos que se consiguen por medio del calor, y de los disolventes, poderosos agentes Químicos? ¿qué otra idea se lleva cuando se emplean los accidos, y los álcalis, si no la de disolver, y extraer lo que da al lienzo su color natural? ¿y qué otro medio mas cierto para hacer desaparecer lo que estos menstros han desprendido, que el de hacer evaporar el agua por el calor, que es una especie de destilación hecha al raso?

19 He observado que los mas hábiles Blanqueadores entienden bastante bien la teorica general de su arte, pero que; como no tienen tintura alguna de la Química, no pueden hacer el uso conveniente de esta teorica, ni aplicar su conocimiento al pforgreso de esta arte. Saben que las sales álcalis siduelven los aceytes, y que la maceracion en el agua tibia, el colado de la legia, y la aplicación de los accidos, excitan una fermentación; pero la Química les enseñará que hay metodos que animan, y aceleran la fermentación, que por este medio se ahorra tiempo, y que hay otros que hacen perder mucho deteniendo este movimiento, y sin producir el efecto que se desea.

La química permite conocer la naturaleza compleja de las cenizas y sus principios constituyentes (Home, 1779, pp 15-17), y podría facilitar su preparación a mejor precio, evitándose de esta manera la dependencia del extranjero, con el coste conómico que ello supone, y que obliga incluso a comerciar con el enemigo en tiempos de guerra

20. Una de las cosas que menos conocen los Blanqueadores, es la naturaleza, y propiedades de estas sales álcalis, ò *cenizas*, como ellos las llaman, de que hacen uso. La experiencia los ha enseñado à emplearlas en diferentes proporciones; pero las indagaciones de un Químico son las que pueden descubrir su naturaleza oculta, y sus propiedades las mas secretas. Determinado una vez este punto, se verá la teorica del Blanquimento apoyada sobre fundamentos mas sólidos que los que tiene al presente; porque ¿cómo se podrá establecer una teorica cierta con respecto à la operación de las cenizas, si ignoramos en qué consiste su naturaleza?

21. Pero no es esta sola la ventaja que espero sacar de un examen de esta especie; porque ¿qué sucederia si estos cuerpos no fuesen mas que unas

simples sales álcalis? En quanto las podemos conocer; no lo son, sino un compuesto de diferentes substancias; y si por medio de experiencias quimicas llegasemos à descubrir los principios de estas substancias ¿no podriamos facilitarnos en nuestro propio Pays estas cenizas à mejor precio, que el que nos cuestan las que nos vienen de los Reynos extrangeros?. Una indagacion de esta naturaleza merece toda nuestra atención, y si se acierta con ella, no puede menos de ser de la mayor importancia para este Reyno; pues la Gran Bretaña, y la Irlanda gastan todos los años, según se me ha asegurado, tresciental mil Libras Sterlinas en cenizas (27 Millones de reales de vellon, contando la Libra Sterlina por 90 reales de dicha moneda). Es difícil determinar hasta donde puede llegar a subir el precio de esta mercaderia; y aún es imposible estar asegurados de que podrá conseguirse à cualquier precio, pues ahora ha tres años (1752) que habiendola acopiado toda enteramente dos Comerciantes Holandeses nos la revendieron por menos à dos, y aún à tres tantos mas de su precio. Nuestras Manufacturas no hubieran podido subsistir durante la ultima guerra con la España, si la extracción de su potassa (habla de nuestra Barrilla de Alicante) no huviera sido permitida por orden del Rey, y de su Consejo. El provecho, y la necesidad concurren à reanimar nuestraindustria.

En la parte tercera de la obra, sección primera, de las cenizas de perlas azules, Home (1779, pp 107-108) pone en alza la química al sostener que el dominio de un oficio requiere conocer lo que uno se trae entre manos, su naturaleza, destacando el papel del análisis a este respecto, al posibilitar el cálculo de la composición su preparación, con el ahorro que ello supondría, al evitar la dependencia del extranjero, tema en el que insiste

141. Las sales ò cenizas son los principales agentes que emplea el Blanqueador; y así, merecen por consiguiente toda nuestra atencion. Tendriase por ignorante à un Medico que no entendiese la composicion de los remedios que receta; y en este supuesto ¿por qué ha de haber mas indulgencia para un Blanqueador que no tenga conocimiento alguno de los agentes de que se vale para sus operaciones?. Sin embargo, puede perdonarseles su ignorancia, porque por muy habiles que sean en su Arte, de ningun modo podran analizar estas cenizas, y las partes que las constituyen. Para este conocimiento es necesario que recurran à la Quimica, porque esta por medio de disoluciones, y de evaporaciones lentas le presentará las partes que componen naturalmente los cuerpos: que el fuego quimico no puede por su fuerza dexar de alterar estas partes, y que un calor tan moderado como el del Sol en el verano, no las hace el menor daño.

142. Descubriendonos esta analysis las partes constituyentes de las sales de que se trata, nos enseñará el verdadero modo de componerlas, y de manufacturarlas entre nosotros; y haciendo que nos salgan mas baratas, nos libertará de la especie de sujeción en que nos tienen los Reynos extrangeros por una mercadería absolutamente necesaria a nuestras Manufacturas. A esta ventaja se seguirá la de conocer que las cenizas de

un mismo nombre, de quienes se hace uso para las legías, se diferencian mucho entre sí por su fuerza o actividad. Semejante analysis instruirá al Blanqueador en el modo de examinarlas, y de descubrir la cantidad de sales que contienen: le enseñará su justo valor, y el uso que debe hacer de ellas; y le indicará el camino que debe tomar para descubrir las propiedades de otra cualquiera sal nueva.

Francis Home (1779, pp 109-110) idea un método acidimétrico para la determinación de álcali en cenizas vegetales

145. Resuelto a descubrir el efecto que los accidos harían en estas cenizas, y la cantidad de ellas que destruirían, à fin de poder formar juicio de la cantidad, y fuerza de la sal que contenían, tomé un dragma de cenizas azules, y eché sobre ellas una mezcla compuesta por seis partes de agua, y una de nitro, à la cual doy el nombre de *mezcla accida*. Hizo efervescencia, y aguantó hasta doce cucharaditas de dicha mezcla echadas con una cuchara de las que sirven para tomar el the. A cada cucharada de la mezcla accida era violenta la efervescencia, pero no duraba por mucho tiempo. Despues se precipitó un polvo vermejo, y quando ya estuvo bien saturado, encontré que tenía un sabor nitroso.

146. Conviene advertir aqui que esta experiencia no dá à conocer de un modo decisivo la proporcion o fuerza de las sales álcalis que contienen estas cenizas; porque además de las sales álcalis, hay tambien otros cuerpos que hacen efervescencia con los accidos, como son las tierras absorbentes, las calcareas, y la cal viva. Esta experiencia no puee concluir hasta estár asegurados de que no se halla cuerpo alguno de estos en las cenizas; y esta seguridad no podemos tenerla hasta haber hecho los ensayos à proposito para descubrir si los contiene o no.

y otro en el que determina la dureza del agua por valoración con carbonato sódico (Home, 1779, pp 325-326) hasta el punto claro o cese de la precipitación

442. Como las diferentes sales álcalis se diferencian en fuerza , y hay tambien aguas duras que lo son unas mas que otras , y que una misma agua se halla mas dura en un tiempo seco que quando llueve, por eso es necesario tener una regla general segura, y fácil para endulzar todas las aguas duras; y para ello me parece esta la mejor. Disuélvase una cierta cantidad de sal alkali en una cantidad determinada de agua dulce : echese en una porcion señalada de agua dura la disolucion de sal, pero poco á poco mientras tanto que el color lechoso se aumenta ; y en hallandose este licor en su mas alto período, dexese reposar el agua hasta que se clarifique. Ensayese luego esta agua clarificada, echandola algunas gotas de la referida disolucion ; y si en este caso no se vé color blanco alguno en ella, es señal de que yá está dulce pero sí se percibe algun nubarroncillo, prosígase echando la disolucion gota á gota hasta que no se vea semejante señal. Por este medio se conoce la cantidad de sales que es necesaria para endulzar cierta cantidad de agua, y consiguientemente la que se necesita para otra qualquiera cantidad.

ENSAYO
SOBRE EL BLANQUEO
DE LOS LIENZOS,
SEGUN SE PRACTICA EN IRLANDA,
Escocia, y Olanda:
— **VARIOS METODOS DE CONOCER LAS AGUAS**
gordas, y de endulzarlas, yá para el uso de la vida,
ò yá para otros fines;
Y REFLEXIONES SOBRE EL MODO DE MEJORAR
las ManUFACTURAS de Lienzo:

PUBLICADO EN INGLES
POR EL DOCTOR HOME, PROFESOR
de Medicina en Edimbourg;

Y TRADUCIDO AL CASTELLANO
POR LA VERSION FRANCESA, DE ORDEN
de la Real Junta General de Comercio, Moneda,
y Minas, y con aprobacion de S. M.,

POR DON MIGUEL GERONIMO SUAREZ,
*Archivero de la misma Junta: Individuo de Mérito de
la Real Sociedad Economica de Amigos del País en esta
Corte, y su Secretario en la clase de Artes, y Oficios:
de la Bascongada, y de las de Vera, y Baeza;
y Académico Correspondiente, y Honorario de las
Reales Academias de Agricultura de Galicia, de
Bellas Letras de Sevilla, y Latina
Matritense.*

Con licencia: En Madrid, en la Imprenta de Pedro
Marin, año de 1779.



FIG. 6. Portada de la traducción española de "Experiments on Bleaching" de Francis Home

Home advertía, sin embargo, que la medida implicada en el método acidimétrico puesto a punto no era del todo cierta, ya que existen otros cuerpos junto a las sales alcalinas, que producen efervescencia con los ácidos. Sin embargo, es probable que la relativamente simple observación de Home de que el ácido sulfúrico permitía un rápido blanqueo afectara la industria mas que cualquier otra ventaja aportada por los análisis químicos de los ya “empirically understood bucking solutions of alkaline simples” (Page, 2002). El método de ensayar las sales alcalinas desarrollado por Home podían llevarlo a cabo fácilmente por los “blanqueadores”.

Home recomienda constantemente la experimentación como medio más idóneo para mejorar las operaciones de blanqueo. En 1782 Guyton de Morveau en relación con este proceso (Madsen, 1958; Donnelly, 1994) indicaba

“il fait surtout pouvoir arriver à cette connaissance par des moyens simples, expéditifs, qui en peu de jours deviennent une routine aveugle mais sur dans la main des ouvriers les moins intelligents”

En los inicios de la revolución industrial, el descubrimiento y la amplia adopción en el comercio de avances tecnológicos cruciales hicieron factible un incremento sustancial de productividad en el acabado de fibras textiles marcando esto los comienzos de la industria química moderna en Europa (Wolf, 1974, p. 143). En el transcurso del siglo XVIII, con la introducción del cloro, el blanqueo de fibras textiles se transformó de un oficio medieval a un proceso químico eficiente aún en uso en los primeros años del siglo XX (Gitting, 1979, p. 194).

Francis Home pionero en la aplicación de los principios químicos a cuestiones de fertilización, utiliza el análisis químico como herramienta de trabajo, siendo el primero en notar que las plantas toman nutrientes del aire (Home, 1757), hecho que recalca su traductor alemán J.C. Wöllmer, y que facilitó la comprensión del fenómeno de fotosíntesis unos veinte años más tarde. El libro alcanza tres ediciones en Londres: 1757, 1759, 1776; una en Dublín, 1759; una en Francia, 1761 (Fig. 7); dos en Alemania, 1763 y 1769; y en Italia, 1764 y 1775. Una edición francesa se publica en Berna en 1791. Home fue galardonado con la Medalla de Oro de la Sociedad de Edimburgo (Home, 1928, 1014) para el “Fomento de las Artes, Ciencias, Manufactura y Agricultura”, a la mejor disertación presentada sobre los principios de la agricultura. Parece inconcebible que no exista constancia (Page, 2003) de una comunicación regular entre Home y Black dadas sus posiciones académicas paralelas (y miembros del Colegio de Médicos durante 30 años).

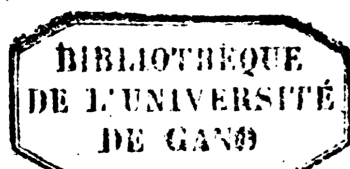
Sus contribuciones a la agricultura, de gran estima tanto en el continente como en su país, le conducen más tarde al nombramiento como Primer Profesor de Agricultura en la Universidad de Edimburgo, hecho notable, ya que emprende esta labor cumplidos los 71 años (Enders, 1964). El mismo se declara un pionero que intenta introducir una nueva ciencia, i.e. química, a la asistencia de dicho arte, i.e. agricultura. Se retira a la edad de 79 años, sucediéndole su hijo James.

LES
PRINCIPES
D'E
L'AGRICULTURE
ET
DE LA VÉGÉTATION.

Ouvrage traduit de l'Anglois de Mr. FRANÇOIS HOME, Docteur en Médecine, & l'un des Membres du Collège des Médecins d'Edimbourg, auquel on a joint deux Mémoires nouveaux sur la manière de préserver le Froment de la corruption & de le conserver.



A AMSTERDAM,
AUX DEPENS DE LA COMPAGNIE,
M D C C L X I



Digitized by Google

FIG. 7. Portada de la traducción francesa de "Principles of Agriculture" de Francis Home.

WILLIAM LEWIS

William Lewis (1708-1781), estudia en las Universidades de Oxford y de Cambridge y se establece como consultor. Médico famoso, autor de obras científicas y químico experimental, imparte sobre 1730 conferencias públicas, en su laboratorio privado en New Street, Fetter Lane (Londres), sobre la química y la mejora de la farmacia, comercio y artes manufacturadas (Anon, 1834; Gibbs, 1952; Stewart, 2007, pp 160-163; Sivin, 1962; Stewart, 2008, p. 20; Wisniak, 2014). Es autor de una obra clásica en la que muestra como la química y la física puede aplicarse a problemas tecnológicos (*Commercium Philosophico-Tecnicum*). Lewis se convierte en el autor farmacéutico británico más prominente del momento, siendo sus libros (*An Experimental History of the Materia Medica...*) utilizados por Cullen y Black en Edimburgo (Gibbs, 1952, p. 122).

No obstante, al margen de unas cuantas referencias dispersas en la literatura farmacéutica (Kremers y Urdang, 1951, p. 557), es difícil encontrar referencias de Lewis (Sivin, 1962, p. 64) en historias de las ciencias. Kremers (1931) ha publicado una biografía útil. Thomson (1830, p. 265) lo cita en relación con la traducción de “*The Chemical Works of Caspar Neumann*”, obra que contenía la teoría del flogisto de George Ernst Stahl. En una época en la que los químicos ingleses estaban influenciados por el punto de vista mecanicista de Newton, Lewis sostiene claramente que la Química es una ciencia distintiva (Partington, 1970, II, p. 763). Recibe la medalla Copley de la Royal Society en 1754 por sus investigaciones sobre la platina (Lewis, 1754, 1757) (estudios y métodos de análisis de aleaciones de oro y platino)

A este respecto Hoefer (1869, II, 360-361) comenta

« Parmi les chimistes, membres de la Société royale de Londres, qui, dans la première moitié du dix-huitième siècle, se sont fait remarquer par leur travaux, il faut citer au premier range Lewis. On lui doit une dissertation très étendue sur le platine, métal alors tout nouveau. Le nom de platine vient de l'espagnol plata, argent, dont le diminutif est platina, petit argent. Le platine, d'abord, connu sous le nom d'or blanc... »

El platino es descubierto por el sevillano Antonio de Ulloa en las aguas del río Pinto en el Chocó, Colombia, según relata en su obra *Relación histórica del viaje a la América Meridional*, que publica con Jorge Juan (1748, Parte 1ª, Tomo II, Libro VI, Cap. X, p. 606)

“En el Partido del *Chocò*, habiendo muchas Minas de *Lavadero*, como las que se acaban de explicar, se encuentran también algunas, donde por estar disfrazado, y envuelto el Oro con otros Cuerpos Metálicos, Jugos y Piedras, necesita para su beneficio del auxilio del Azogue; y tal vez de hallar Minerales, donde la *Platina* (Piedra de tanta resistencia, que no es fácil romperla, ni desmenuzarla con la fuerza del golpe sobre el Yunque

de Acero) es causa de que le abandonen; porque ni la calcinación la vence, ni hay arbitrario para extraer el Metal, que encierra, sino à expensas de mucho trabajo, y costo. Tambien se encuentran entre ellas Minas algunas donde hay mezclado con el Oro el Metal de *Tumbaga* tan fina, y con las mismas propiedades, que la del *Oriente*; siendo la mas singular en ella, el no criar Verdin, ni extraerse por medio de los Acidos, como sucede con el *Cobre* ordinario” .

Según reconoce Cullen, Lewis es el primer autor ingles que publica una tabla de afinidades, lo que hace en 1753, en su “New Dispensary” (Sivin, 1962, p. 67). Lewis demuestra a lo largo de su vida que la aplicación del conocimiento científico a problemas industriales podía originar grandes beneficios.

La escasez de madera en Inglaterra hacia 1600 (fruto de la tala indiscriminada de los bosques) y de sus cenizas, fuente entonces de la potasa usada para la manufactura del jabón, vidrio y otros artículos (Greiling, 1942), era evidente. Este hecho convierte a la obtención de madera y derivados (para uso naval) en una urgente necesidad. No es de extrañar pues que la manufactura de la potasa fuera una de las industrias coloniales más florecientes. Ello requería información concerniente a la calidad mínima aceptable del producto y método para determinarla, con objeto de evitar fraudes.

Lewis recibe para informe, de “The Society for Encouragements of Arts, Manufactures and Commerce”, de la que era miembro (de su Comité de Química), al igual que Robert Dossie, ocho muestras de potasas americanas (Fig. 8). En la primera parte del trabajo sobre los álcalis del comercio publicado por Descrozzilles (1806, 1807) (Fig. 9, éste se detiene al comienzo en describir las potasas americanas:

“On donne le nom de *potasse d’Amérique* à une substance alcaline, en masses compactes, q̃i ont visiblement éprouvé la fusion. Cet alcali paroît être le produit d’une lessive de cendres et de chaux, avec addition de sel marin. Il en résulte une matière très déliquescente, caustique, susceptible d’entrer en fusion, long-temps avant d’être rougie par le feu. Si les proportions de sel marin et de chaux on été suffisantes, toute la potasse s’est combinée avec l’acide de celui-ci, et a mis à part la soude en même temps que la chaux s’est précipitée en carbonate ; ainsi cette espèce d’alcali doit être considérée comme un mélange de soude caustique et de muriate de potasse... “

Las muestras recibidas por William Lewis eran todas oscuras, algunas casi negra y otras rojizas, encontrándolas menos blanquecinas, friables y solubles que otras previas de la misma procedencia, que había analizado por encargo (Lewis, 1767, p. 1)

“The eight sorts of Potashes sent to me by the Society are all of a dark colour, some almost black; some have a reddish cast, and other appear on breaking of a cherry or rose red, which soon changes to a dusky hue on being exposed to the air.

102
EXPERIMENTS and OBSERVATIONS

ON

AMERICAN POTASHES.

WITH

An easy Method of determining their
respective Qualities.

By W. LEWIS, M. B. F. R. S.

Made at the Request of the SOCIETY *for the Encourage-
ment of Arts, Manufactures, and Commerce*, in conse-
quence of an Application from the HOUSE OF RE-
PRESENTATIVES of *Massachusetts Bay*.

L O N D O N :

Printed by ORDER of the SOCIETY.

M DCC LXVII.

FIG. 8. Fotocopia de la portada del folleto de 34 páginas escrito por William Lewis sobre las potasas americanas. Obtenido a través de la "National Library of Australia"

NOTICES

SUR

LES ALCALIS DU COMMERCE;

Sur la potasse caustique d'Amérique;—Sur le procédé d'essai le plus prompt, le plus facile et le moins dispendieux, pour connoître approximativement la valeur vénale des alcalis, au moyen de l'instrument appelé Alcalimètre;—Sur la possibilité d'établir un grand commerce de potasses et de soules graduées;—Sur les proportions constantes d'acide carbonique et de potasse, qui se trouvent dans le sel avec excès de base, qu'on retire de toutes les cendres, et qu'il faut nommer carbonate sursaturé de potasse, pour le distinguer du carbonate de potasse;—Sur la nécessité d'une proportion suffisante d'eau avec le carbonate sursaturé de potasse, pour que la potasse soit complètement dégagée par la chaux;—Sur l'existence de la potasse dans la chaux obtenue par le bois, et sur les erreurs qu'a occasionnées la non connoissance de ce fait;—Sur l'origine de la soude dite naturelle;

Lues dans la séance du 5 thermidor an 13, à l'Académie de Rouen, par M. DESCROIZILLES aîné, l'un de ses membres. (1)

LES premières notices de cette collection n'étant guère que des prolégomènes con-

(1) Quelques inexactitudes s'étant glissées dans la gravure par laquelle on venait représenter l'alcalimètre de M. Descroizilles, n. 17, des Annales de Chimie, janv. 1806, il faut préférer la gravure ci-jointe. M. Descroizilles a demandé aussi que, parmi les fautes d'impression dans ses notices sur l'alcalimètre, volume 38, on indiquât les corrections suivantes : page 215, ligne 15, au lieu de *decagrammes*, *hectogrammes*, *kilogrammes*, lisez : *decagrammes*, etc.; page 215, ligne 19, au lieu de *légereté hydro-mineure*, lisez : *pesanteur hydro-mineure*.

FIG. 9. Primera página de la primera parte de las "Notices sur les alcalis du commerce", publicado por Descroizilles en los Annales de Chimie et de Physique.

They are all compact, hard, and slow of solution: though they soon liquefy on the surface, they do not really dissolve, even by boiling in water, unless reduced to powder.-Some other sorts of Potashes from *America*, which were sent to me for examination about a twelvemonth ago by persons concerned in the trade, are much whiter, more friable, and easier of solution”

Tras disolución y filtración halla que la mayor parte de las muestras contiene solo 5 partes en 6 de materia soluble. Las muestras purificadas se redisuelven y dejan en reposo para que cristalicen, formándose variadas cantidades de sal (método que abandona por lento y tedioso) (Lewis, 1767, p 4)

“but the perfect separation of these foreign salts by crystallization, either from the alkali or from one another, specially when the process is performed with small quantities of the matter, was found so difficult and tedious, that the enquiry was dropt, and another examination tried”

A continuación calcula la cantidad de álcali en las muestras por el poder de neutralizar ácidos, en comparación con un álcali de pureza conocida, método que va tan bien que es propuesto para el ensayo de las potasas (Lewis, 1767, p 4)

“Having extracted the whole of the saline matter from the several Potashes, it was judged that the quantity of true alkali in the salts might be discovered by their powder of saturating acids, compared with that of an alkali of known purity; and this method succeeded so well, that is hereafter proposed for the assaying of Potashes, and the manner of procedure described at large”

Sus comentarios de como hacer los análisis suministran interesantes detalles prácticos (Gibbs, 1952; Page, 2001; Sivin, 1962; Stephen, 1979; Wisniak, 2014). La cantidad de ácido necesario debe determinarse “no por gotas o cucharaditas de te, sino por pesada (idea una bureta de pesada). El punto de saturación no viene marcado por el cese de efervescencia, muy difícil de observar, y de calcular con una exactitud conveniente. Se determina recurriendo a algún efecto menos ambiguo y más acentuado, tal como el cambio de color producido en algunos jugos vegetales, o en papel impregnado con ellos (tornasol) (Lewis, 1767, pp 28-29)

“The quantity of acids, necessary for the saturation of lye, should be determined, not by drops or tea-spoonfuls, but by weight; and the point of saturation, not by the ceasing of the effervescence, which it is extremely difficult, if not impracticable, to hit with tolerable exactness, but by some effect less ambiguous and more strongly marked, such as the change of colour produced in certain vegetable juices, or on paper stained with them.

The finer sort of purplish blue paper used for wrapping sugar in, answers sufficiently well for this purpose; its colour being changed red by slight acids, and afterwards blue or purple again by slight alcalies. What I have

chiefly made use of, and found very convenient, is a thick writing paper stained blue on one side with an infusion of lacmus or blue archil, and red on the other by a mixture of the same infusion with so much dilute spirit of salt as insufficient just to redden it...

El ácido se normaliza frente a carbonato potásico puro (salt of tartar) (Lewis, 1767, p. 30)

“Pour gradually some of the acid from the vial into de solution of salt of tartar, so long as it continues to raise a strong effervescence; then pour or drop in the acid very cautiously and after every small addition, stir the mixture well with a glass cane, and examine it with the stained papers. So long as it turns the red side of the paper blue, more acid is wanted: if it turns the blue side red, the acid has been overdosed”

El porcentaje de impurezas en las muestras variaba del 7 al 40 %, con una media del 20 %. Lewis pone a punto también métodos de ensayos hidrostáticos e idea un instrumento, combinación de los de Clarke y Fahrenheit, precursor del higrómetro de Nicholson. Lewis, recomienda también, dato importante, realizar las medidas a una temperatura determinada.

En 1767 “for his accurate and ingenious Account of the making and annalization of Pot-Ash”, Lewis recibe la Medalla de Oro de la Sociedad anteriormente mencionada. El estudio realizado sobre las potasas americanas se publica ese mismo año en un breve folleto de treinta y cuatro páginas, describiéndose los procedimientos analíticos en las últimas cuatro (Lewis, 1767). El informe de Lewis fue usado como estándar analítico de trabajo hasta el siglo XX, y constituye un claro ejemplo de la futura alianza entre la ciencia y la industria (Page, 2001).

Robert Dossie, hijo de un boticario, refleja las largas establecidas conexiones entre la química y la farmacia, que existían, no solo en las Universidades, sino también en el mercado de las ciudades. Al parecer, Dossie fue aprendiz de boticario y ganado para la causa de la química y la física mientras atendía uno de los muchos cursos (Stewart, 2007) sobre experimentación que abundaban en esa centuria. Ambos Dossie y Lewis fueron encargados con la responsabilidad de examinar los métodos entonces empleados en el ensayo de la potasa americana (Figs. 8 y 10), mostrando el trabajo de Lewis un nivel más elevado de sofisticación química.

Se distribuyeron copias del folleto de Lewis por las Colonias, y sorprende el hecho de que sus logros no se valoraran más allá de la “Society of Arts” (Page, 2001, p. 70), por lo que su trabajo pasó desapercibido (Rancke-Madsen, 1958, p. 55) y no tuvo influencia en el desarrollo del análisis

“It is strange that the analytical part of this treatise was not at all understood by Lewis’s contemporaries, and that the treatise does not seem to have left any mark in the development of analysis”

OBSERVATIONS
ON THE
Pot-Ash brought from America.

WITH RESPECT TO ITS
GOODNESS, SOPHISTICATION, &c,
Verified by Experimental Examination:

TOGETHER WITH
INSTRUCTIONS for determining the comparative
Value of any Parcel, by expedient Methods:

To which, is subjoined,
PROCESSES for making POT-ASH and
BARILLA, in North-America.

The whole communicated to the
SOCIETY FOR THE ENCOURAGEMENT OF ARTS,
MANUFACTURES AND COMMERCE,

BY R. DOSSIE:

**And printed, at their Request, in Consequence of an Ap-
plication made to them on these Points, by the Hon. House
of Representatives of the Province of MASSACHUSETTS-BAY.**

L O N D O N. MDCCLXVII.

FIG. 10. Fotocopia de la portada del folleto de 41 páginas escrito por Robert Dossie sobre las potasas americanas. Obtenido a través de la "National Library of Australia".

ESTUDIO DE LAS AGUAS MINERALES

Durante esa época, 1779, el interés en el análisis de las aguas minerales naturales, hace que la volumetría tenga un papel bien definido en la determinación de los componentes alcalinos. Bergman (1735-1784) en Suecia (Fig. 11) y Vittorio Amadeo Gianetti (1729-1815) en Italia son dos destacados ejemplos (Rancke-Madsen, 1958, Chap. 7, pp 71-82; Szabadvary, 1976).

INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

Wenzel natural de Dresde estudia cirugía y farmacia en Hamburgo (Winderlich, 1950, p. 56), y aunque no lleva a cabo verdaderos análisis volumétricos tal como se conciben hoy día, efectúa numerosas síntesis volumétricas que también conducen a resultados cuantitativos, y al desarrollo de la estequiometría (Wenzel, 1777). Además, la obra de Wenzel es de indudable importancia en la propagación del conocimiento de los indicadores coloreados para uso volumétrico, de tal suerte, que a finales del siglo XVIII la aplicación de estos era de dominio público en el ámbito de la química (Rancke-Madsen, 1972, p.9; Rancke-Madsen, 1958, Chap. 6, pp 63-70; Szabadvary, 1964).

Lavoisier utiliza en 1778 la volumetría en investigaciones puramente científicas (Rancke-Madsen, 1958, pp 102-105). El principio de la volumetría aparece claramente reflejado en sus estudios sobre aguas minerales, aunque no la utiliza para efectuar análisis; solo la usa en un tipo de control de medida. El principio volumétrico también puede verse en los "Opuscles Physiques et Chimiques de 1774, aunque no pueda decirse tampoco haber elaborado un método analítico. Kirwan (1781, 1782) contribuye con detallados estudios sobre los "attractive powers of various saline substances" en los que se hacen valoraciones y síntesis volumétricas. Descubre un procedimiento (Kirwan, 1784, pp 166-169) en el que valora una disolución de hierro hasta el punto claro, con una disolución de hexacianoferrato(II), estandarizada frente a una disolución de hierro puro disuelta en ácido.

Cavendish (1767) realiza varios trabajos sobre la determinación de mezclas de ácidos nítrico y sulfúrico (investigaciones puramente científicas) en los que se advierte con claridad los principios del análisis volumétrico. James Watts (1784) usa la alcalimetría y se esfuerza en extender el rango de los indicadores ácido-base. Conviene tener en cuenta las observaciones de Sir Humphry Davy sobre Watts (Craik y Mac Farlane, 1849) reivindicando su carácter de químico:

"Those who consider James Watt only as a great practical mechanic form a very erroneous idea of his character: he was equally distinguished as a natural philosopher and a chemist, and his inventions demonstrate his profound knowledge of those sciences, and that peculiar characteristic of genius, the union of them for practical applications..."

**ELEMENTOS
FÍSICO-QUÍMICOS
DE LA
ANÁLISIS GENERAL
DE LAS AGUAS.**

OBRA COMPUESTA DE LAS SIETE DISERTACIONES PRIMERAS
DE LOS OPÚSCULOS FÍSICO-QUÍMICOS

DEL ILUSTRE BERGMAN,

TRADUCIDOS DEL LATÍN AL FRANCÉS

POR M.^a DE MORVEAU,

Y DE ÉSTE AL CASTELLANO, CON ARREGLO Á LA NUEVA
NOMENCLATURA, CON VARIAS ADICIONES Y POR UN
ÓRDEN MAS CONFORME Á ESTE TRATADO,

POR EL CAPITAN DE CABALLERÍA DON IGNACIO ANTONIO
DE SOTO Y ARAUXO, CADETE DE LA COMPAÑÍA ESPAÑOLA
DE REALES GUARDIAS DE CORPS.

DE ÓRDEN SUPERIOR.

MADRID: EN LA IMPRENTA REAL,

SIENDO ENCENTE DON LÁZARO GAYCURE, IMPRESOR DE CÁMARA DE S. M.

M.DCCXCIV.

Digitized by Google

FIG. 11. Traducción al español de los Opúsculos Físico-químicos de Bergman (siete primeras disertaciones), que trata sobre el análisis general de las aguas.

MEJORA DE LA PRODUCCIÓN DE SALITRE

Guyton de Morveau (1782, 1784a, 1784b, 1797) saca a la luz tres aportaciones sobre métodos volumétricos que suponen procesos de precipitación en los que se usan los indicadores tornasol, cúrcuma y brasilina. Intenta determinar sales de calcio y de plomo en disolución acuosa mediante valoración con carbonato potásico. Determina cloruro hasta el punto claro con una disolución de nitrato de plomo, y aunque menciona la posibilidad de usar nitrato de plata, prefiere la sal de plomo en base a su menor precio. Morveau determina además dióxido de carbono en agua mediante la valoración inversa a la de carbonatos, usando agua de cal como valorante. Aquí se describe por primera vez (1784) un recipiente graduado para determinaciones volumétricas (lo que hoy llamamos una probeta cilíndrica) dentro del cual se efectuaba la reacción (Rancke-Madsen, 1958; Christophe, 1971; Stephen, 1980).

CONSIDERACIONES FINALES

Francis Home y William Lewis se distinguen por sus contribuciones al naciente campo de la volumetría. La medición de la cantidad de sustancia valorante se efectuaba entonces, bien pesándola o mediante métodos volumétricos aproximados; por ejemplo, Home utilizaba una cucharilla de té. Lewis describe en base gravimétrica todas las características esenciales (rechazando así la medida imperfecta del volumen) de una valoración acidimétrica, introduciendo por primera vez el uso de indicadores coloreados y hallando la cantidad absoluta de sustancia a examen con ayuda de una disolución estándar (Stephen 1980; Stephen, 1979; Page, 2001). Watson (1770) elogia su labor:

“Dr. Lewis for whose great ability in chemistry I have a very high respect in his little treatise upon American potashes...”

La obra de Francis Home “Experiments on Bleaching” contiene consideraciones tanto de carácter químico como no químico, y quizás sea la primera publicada sobre el blanqueo. Aparecieron reseñas en revistas de la época (Anon, 1756), como “The Monthly Review”, “The London Magazine”, “Hamburg Magazine”, o “Le Journal des Savants”. La obra pierde su vigencia poco después cuando Berthollet (1784) propone el cloro como agente de blanqueo, proceso que nunca patentó y cuyo estudio (Berthollet, 1794) propugna en su obra “Arte del blanqueo por medio del ácido muriático oxigenado”, a la que añade un apéndice con la descripción, usos y aplicaciones del instrumento de prueba, que idea Descroizilles

“Como Historiador de los progresos de un Arte, cuya primera semilla he plantado, y que ha tomado tanto vuelo con el concurso de muchos hombres ilustrados, convido á aquellos que deseen completarlo, ó que puedan extender la aplicación de él á otros asuntos que la piden, reúnan sus observaciones para conducirlo al último grado de perfección”

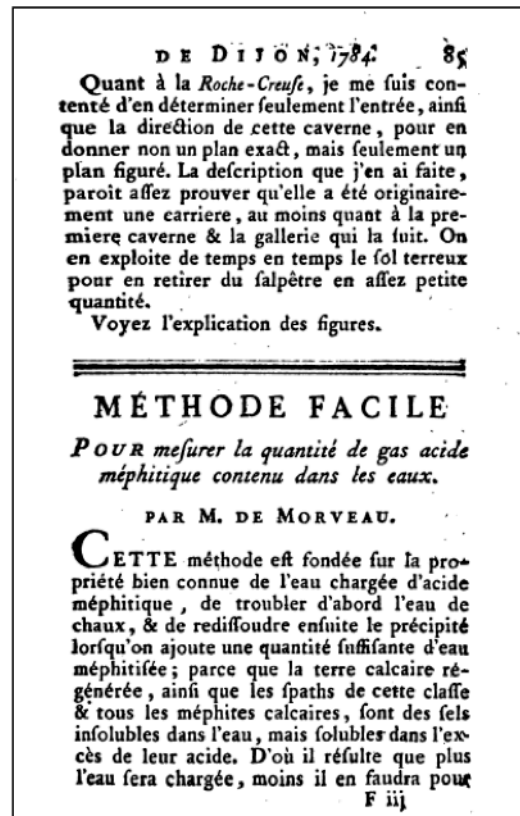
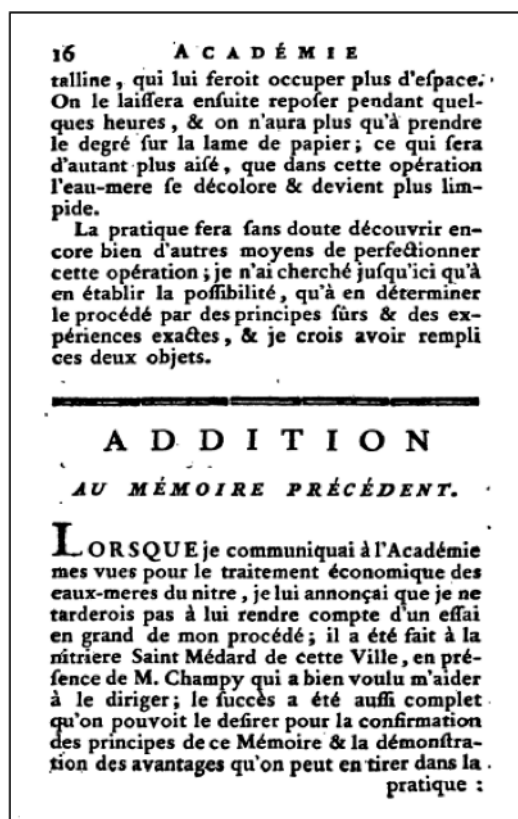


FIG. 12. Trabajos sobre volumetría publicados por Guyton de Mourveau en las Memorias de la Academia de Ciencias, Artes y Bellas Letras de Dijon.

Esta obra es traducida al español por Domingo García Fernández, farmacéutico, que también tradujo los “Elementos del Arte de Teñir” (Berthollet, 1795), donde incluye al final una nueva traducción del “Método de la Nueva Nomenclatura Química” de Lavoisier; y antes, los “Elementos de Farmacia” de Antonio Baumé (1793), profesor de Farmacia de la Academia de Ciencias de París.

Home aplica dos métodos volumétricos diferentes. El primero de ellos, más conocido, es una determinación acidimétrica del contenido de carbonato (y de otras sales) de las cenizas de plantas. El segundo, consiste en una determinación de la dureza del agua por adición de carbonato potásico como reactivo y valoración hasta el punto claro, se trata de la primera volumetría de precipitación descrita (Rancke Madsen, 1958, p. 39). Estos métodos analíticos no parecen haber sido valorados debidamente por sus coetáneos o en las décadas siguientes.

Thompson (1830; II, 190) en su Historia de la Química pasa a definir el análisis

“ANALYSIS, or the art of determining the constituents of which every compound is composed, constitutes the essence of chemistry: it was therefore attempted as soon as the science put on any thing like a systematic form. At first, with very little success; but as knowledge became more and more, general, chemists became more expert, and something like regular analysis began to appear”.

Lewis trata de mostrar como el análisis químico puede usarse para mejorar “the arts” aportando medios de determinar la calidad y por tanto el valor y la aceptación por parte del consumidor. Como muestra Ortner (2000, p. 131) en una de las definiciones de calidad

“Quality is when the customer returns and not the product” (Vit-Lab, Seeheim)

El trabajo de Lewis sobre análisis de potasas se encuadra en la promoción que la “Society of Arts” hace de estos materiales procedentes de las Colonias. Velocidad y sencillez (Page, 1999, p. 48), son las características de la volumetría según Lewis. Aunque estos requisitos no eran esenciales en aquella época, no hay duda que se fomentaron como consecuencia de la aplicación a procesos industriales. Lewis muestra como la práctica química a través del análisis (Page, 1999, p. 50; Page 2003, p.) puede suministrar respuestas válidas a cuestiones industriales. Es sorprendente no obstante, comprobar como sus logros analíticos no fueron aparentemente apreciados más allá del ámbito de “The Society of Arts”.

La guerra distorsiona de forma inevitable la pauta de abastecimiento de álcalis naturales, ya sea barrilla, o cenizas de plantas procedentes del este de Europa o de América, originando la elevación de los precios. Por otra parte, se produce una demanda creciente de álcali para la fabricación de jabón y vidrio. Esto unido a que la quema de la madera procuraba ya solo un limitado abastecimiento de potasa, hace que se preste atención a la sal común, presente en cantidades casi inagotables, para obtener sosa en grandes cantidades (Avendaño López, 2003; Clow and Clow, 1952; Gillispie, 1957; Reilly, 1951).

A partir de final del siglo XVIII la sal llega a ser una de los elementos base de la industria química. Gracias al surgimiento del método analítico se supo que la sal común compartía una misma base con la sosa. No es de extrañar pues que a lo largo del siglo XVIII se le ocurriera a varios químicos, tanto en Francia como en Gran Bretaña, la transformación del cloruro de sodio en sosa, tratándolo con ácido sulfúrico para obtener en un primer paso la sal de Glauber y someterlo a continuación a varios procesos de carbonatación. Las rutas de abastecimiento de álcali de Francia eran más vulnerables. Esta iniciativa (Payen, 1866) es loable dados que los recursos naturales no son indefinidos

“On doit s’en applaudir d’autant plus que les sources qui nous fournissaient la potasse commençaient à s’appauvrir. Le procédé barbare qui a longtemps servi à préparer cet alcali si important, l’incinération des forêts, ne pouvait suffire longtemps ; les forêts s’épuisaient rapidement en Allemagne, en Russie, en Amérique, en Toscane”.

La industria textil demanda productos químicos, ácido sulfúrico, sosa, agentes de blanqueo... Todas estas sustancias se emplean en mayor o menor cantidad en la industria textil, y son precisamente estas sustancias la base de la nueva industria química en la Gran Bretaña. De ahí el gran interés de los químicos por la preparación artificial de sustancias químicas. En cualquier caso, productos naturales o sintéticos, se requiere el necesario control de calidad. Henry (1819, p. 279), en referencia a los álcalis naturales comenta

“Few objects of commerce are sophisticated to a greater extent than the alkalies, to the great loss and injury of the bleacher, the dyer, the glass-maker, the soap-boiler, and of all other artists who are in the habit of employing these substances. To detect these adulterations, by determining the strength of alkalies, several methods have been recommended. In the early editions of this work, I gave, as the best, that of Mr. Kirwan, described in the Transactions of the Royal Irish Academy for 1789, which consists in ascertaining the quantity of alum. Decomposed by the alkali under examination. Experience, however, has since convinced me, that a better mode of making this assay is by means of sulphuric acid; the quantity of acid, required for neutralizing a given weight of the alkali under examination, being directly as the alkaline power of the later.

An apparatus for this purpose was, several years ago, recommended by M. Descroizilles”

Corresponde al análisis dos importantes tareas, una, la de suministrar y en alguna extensión favorecer la investigación teórica, y en mayor extensión prestar un servicio práctico a los problemas aportando datos sobre la composición. Aspecto este último con el que Lewis estaba firmemente comprometido (Page, 1999, 2001).

BIBLIOGRAFIA

- Allen, J.F. *Some Founders of the Chemical Industry*, 2nd ed., Sherratt & Hughes: London; III James Muspratt, pp 67-100.
- Anastasi, *Nicolas Leblanc, sa vie, ses travaux, et l'histoire de la soude artificielle*, Paris, 1884.
- Anon, Abondance de l'iode dans les algues des Asturies. *Journal de pharmacie et de chimie* **1848**, 14, p 119.
- Anon, Anecdotes of the late Mr. Kirwan. *The Annals of Philosophy* **1818**, 11, 435-436.
- Anon, Bleaching, pp 757-771, en *Encyclopaedia Britannica or Dictionnnary of Arts, Sciences and General Literature*, Eight Ed., Adam and Charles Black: Edinburgh, 1854.
- Anon, *Description de Divers Procédés pour Extraire la Soude du Sel Marin*, Comité de Salut Public, 1794.
- Anon, Diario de las Cortes, Núm 60, Sesión del día 16 de Abril de 1822, Proposición de los señores Lagasca, Florez Calderon, Alix y Prat, leida por primera vez en 14 de marzo, presentando un proyecto de decreto acerca de las barrillas y sosas o almajos ; habiendo tomado la palabra el Señor Lagasca, pp 10-12
- Anon, *Diario de las Discusiones y Actas de las Cortes*, Tomo XVII, Imprenta Nacional : Cadiz, 1813 ; Sesion del dia 6 de Abril
- Anon, *Diario de las Actas y Discusiones de las Cortes*. Legislatura de los años de 1820 y 1821, Tomo XXI.
- Anon, Experiments on Bleaching, by Francis Home, M.D. Fellow of the Royal College of Physicians in Edinburgh. Printed at Edinburgh for Kinciaid and C^o, and sold in London by Millant. *The Monthly Review or Literary Journal* 1756, 14 (May) 428-434.
- Anon, James Watt and his inventions. *The Eclectic Magazine of Foreign Literature, Science and Art*, **1855**, 145-159
- Anon, Portrait de Claude-Joseph Geoffroy. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1931**, 2, 130
- Anon, Prix extraordinaire propose par l'Académie Royale des Sciences, pur l'année 1783, *Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et de arts* **1782**, 19, 407-408 ; *Journal de médecine, de chirurgie et de pharmacie* **1782**, 57, 186-189 ; *Journal de sçavants* **1782**, 44, 387-393 ; *L'Esprit des journaux François et étrangers par une société de gens-de-lettres* **1782**, Tome III, onzième année, 276-279.
- Anon, Proposition d'un prix pour la fabrication de la soude (par Descroizilles). *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale* **1807**, 7, p-239.
- Anon, Lewis (William). En *The Georgian Era, Memoirs of the most eminent persons, who have flourished in Great Britain*, Vol III ; Vizatelly, Branston and Co. : London, 1834,
- Arbelo Garcia, A. Burguesia tinerfeña y comercio de la barrilla: el ejemplo de la Familia Casañas 1780-1814. *Tebeto* **1990**, 3, 27-46.
- Ashtor, E.; Cevidalli, G.; Levantini, Alkali ashes and European industries. *Journal of European Economic History* **1983**, 12(3), 457-522.
- Asuero, A.G. Los halogenos ¿material mineral farmacéutica?. *Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia* **2008**, 74(1) 51-64,
- Avendaño López, C. *El Poder de la Química: como se transforma la información a nivel molecular en fármacos innovadores*. Instituto de España: Madrid, 2003.
- A.W.H., Zur Erinnerung an Friedrich Wöhler. *Berichte* **1882**, 15, 3127-3290; p. 3141: «Anna, Du musst jetzt nicht mehr von oxydirter Salzsäure sprechen; von heute an musst Du Chlor sagen».

- Baldwin, R.T. History of the chlorine industry. *Journal of Chemical Education* **1927**, 4 (3), 313-319.
- Baldwin, R.T. Uses of chlorine. *Journal of Chemical Education* **1927**, 4 (4), 454-459.
- Barker, T.C.; Dickinson, R.; Hardie, W.F. The origins of the synthetic alkali industry in Britain. *Economica* **1956**, 23 (90), 158-171.
- Barona, J.L.; Moscoso, J.; Pimentel, J. *La Ilustración y las Ciencias: para una historia de la objetividad*. Publicaciones de la Universidad de Valencia: Valencia, 2003, pp 218-220.
- Bassani, A. La lente legittimazione dell'analisi volumetrica: da Descroizilles (1806) to Ostwald (1894), pp 131-161, in *Atti del III Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica*, Cosenza: Brenner, 1991.
- Baud, P. Les origines de la grande industrie chimique en France. *Revue Historique* **1935**, 174, 1-18.
- Baud, P. *L'Industrie Chimique en France –Eude historique et géographique*, Masson et Cie : Paris, 1932.
- Beck II, C.M. Classical analysis. A look at the past, present and future. *Analytical Chemistry* **1994**, 66 (4): 224A-230A, 233A, 239 A; reedición de *Analytical Chemistry* **1991**, (20): 993A-1003A .
- Beck II, C.M. Toward a revival of classical analysis. *Metrologia* **1997**, 34(1): 19-30.
- Beck, L.C. Researches on the commercial potash of the state of New York. *Journal of Science* **1836**, 29(2), 260-273.
- Bensaude-Vincent, B.; Stenger, I. *Histoire de la Chimie*, Editions La Découverte & Syros: Paris, 2001.
- Bergman; T. O. (1794), *Elementos Físico-Matemáticos de la Análisis General de las Aguas*, traducidos del latín al francés por Mr. de Morveau, y de éste al castellano por el Capitán de caballería don Ignacio Antonio de Souto, Madrid, Imprenta Real. Se trata de un importante tratado sobre análisis de aguas que incluye las novedades introducidas por la química neumática.
- Berthollet, *Elementos del Arte de Teñir*, traducido por Domingo García Fernández, Imprenta Real: Madrid, 1795. Traducción de *Éléments de l'Art de la Teinture*, Chez Firmin Didot: Paris, 1791.
- Berthollet, Descroizilles, *Arte del blanqueo por medio del ácido muriático oxigenado. Descripción y usos de un instrumento de prueba para el ácido muriático oxigenado, añil y óxido de manganeso*, traducido por Domingo García Fernández, Imprenta Real: Madrid, 1796. Traducción de *Description du Blanchiment des Toiles et des fils, par l'acide muriatique oxigene*, Chez Fuchs: Paris, 1795.
- Berthollet, Memoire sur l'acide marin déphlogistiqué, *Histoire de l'Académie Royale des Sciences* **1785** (publicado en 1788), pp 331-349.
- Berthollet, C. Observations sur le natron. *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire Naturelle* **1800**, 51, 5-9.
- Berthollet, Observations on the Natron, en *Memoirs relative to Egypt, written in that country Turing the Campaigns of General Bonaparte in the years 1798 and 1799 by the learned and scientific men who accompanied the French expedition*, K. Phillips: London, 1800.
- Bertomeu, J.R. Química y esfera pública durante la Ilustración en España, *Eidon (Revista de la Fundación de Ciencias de la Salud)* **2011**, 35.
- Bertomeu Sánchez, J.R.; García Belmar, A. *La Revolución Química. Entre la Historia y la Memoria*. Publicaciones de la Universidad de Valencia: Valencia, 2006, pp 158-160.

- Beudant, F.S. Account of the natron lakes of Hungary, of the Pitchstone of Tribisch in Saxony, and the Mineralogical School of Freiberg. *The Edinburgh Philosophical Journal* **1822**, 7, 259-274.
- Beudant, F.S. *Travels in Hungary en 1818 (translated from the French)*, Sir Richard Phillips: London, 1823; Chapter XV Debretzin, natron lakes & The author's return to Vienna, pp 111-126.
- Beudant, F.S. *Voyage minéralogique et géologique en Hongrie pendant l'année 1818*, Chez Verdière : Paris, 1822, pp 333-342.
- Black, J. An explanation of the effect of lime upon alkaline salts, and a method pointed out whereby it may be used with safety and advantage in Bleaching. En Francis Home, *Experiment on Bleaching*, T. Edwing in Capel-Street: Dublin, 1791,
- Borron, G. Les algues, hier et aujourd'hui, Une industrie chimique en Bretagne, samedi 14 avril 2007: <http://seans.free.fr/splp.php?article130>
- Boudet, F. Notice historique sur la découverte de la soude artificielle par Leblanc et Dizé. Lue a la Société de pharmacie, dans sa séance du 4 aout 1852. *Journal de pharmacie et de chimie* **1852**, 22, 99-115.
- Brock, W.H. *Historia de la Química*, Alianza Editorial : Madrid, 1992.
- Boy, J. *Diccionario Teórico, Práctico, Historia y Geografía de Comercio, publicado bajo los auspicios de la M.I. Junta de Comercio de Barcelona*, Tomo I, Imprenta de Valentin Torras, 1839, pp 296-297.
- Bowles, G. *Introducción a la Historia Natural y a la Geografía Física en España*, Imprenta de D. Francisco Manuel de Mena: Madrid, 1775.
- Brochant de Villers, A.J.F.M.; Brongniart, A.; Turpin, P.J.F ; y otros. *Dictionnaire des Sciences Naturelles, Tome Quatrième*, Strasbourg, Paris, 1816, pp 69-74.
- Brockman, C.J. Richard Kirwan – Chemist, 1733-1812. *Journal of Chemical Education* **1927**, 4(10), 1275-1282.
- Browne, C.A. Historical notes upon the domestic potash industry in early colonial and later times. *Journal of Chemical Education* **1926**, 3, 749-756.
- Campbell W.A. Analytical chemistry of the Leblanc Soda trade. *Analytical Proceedings* **1978**, 15, 208-210.
- Campbell, W.A. The copperas trade 1750-1800. *Pharm. Historian* **1980**, 10(3), 9-11.
- Canga Arguelles, J. *Diccionario de Hacienda para el uso de los encargados de la suprema dirección de ella. Tomo V, Q-Z*. Imprenta Española de M. Calero: Londres, 1827.
- Cantero, A.M. Arrefice, el puerto de la barilla (en torno a los orígenes y desarrollo de una ciudad burguesa canaria entre el antiguo y el Nuevo régimen. *Bolletín Millares Carlo* **1982**, 5, 67-160.
- Cap, Notes historiques sur BERNARD COURTOIS et sur la découverte de l'iode. *Journal de pharmacie et de chimie* **1851**, 20, 131-138.
- Cap, Scheele, Etude biographique. *Journal de pharmacie et de chimie* **1863**, 43, 306-315; 337-354.
- Cavendish, H. XI. Experiments on Rathbone-Place water. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1767**, 57, Part I: 92-108.
- Chaptal, J.A. *Chemistry Applied to Arts and Manufactures, Vol. II*, Richard Phillips: London, 1807, XII Of soda, pp 122-136. Extraction of sode from Marine Salt, and from sulphate of sosa.
- Chaptal, J.A. *Química Aplicada a las Artes, traducida del francés al castellano por el Dr. D. Francisco Carbonell y Bravo, Tomo Segundo*, Imprenta de Brusi: Barcelona, 1816; Artículo XII. Sosa, pp 71-80; Sosa extraida de la sal marina y del sulfato de sosa, pp 80-89.

- Chaptal, J.A. *Chimie appliquée au arts, Tome II*, l'Imprimerie de Crapelet: Paris, 1807, pp 144-160.
- Chewreul, E. Charles de Freycinet, 1870. Traité d'assainissement industriel comprenant la descriptions des...*Journal des Savants* **1871**, 309-326 ; 368-385.
- Chewreul, E. *Opinion émise par M. Chewreul, le 15 janvier 1846, dans le Conseil General des Manufactures, sur l'impôt du sel employé dans la préparation des produits chimiques et sur l'influence du sel dans l'économie animale et végétale*, Vve Bouchard-Huzard : Paris, 1846.
- Christie, J.R.R. The origins and development of the Scottish scientific community 1680-1760. *History of Science* **1974**, 12, 122-141.
- Christophe, R. L'Analyse volumétrique de 1790 a 1860: Caractéristiques et importance industrielle. Evolution des instruments. *Revue de Historie des Sciences* **1971**, 24, 25-44.
- Clow, A. y Clow, N.L. *The Chemical Revolution. A contribution to Social Technology*, Batchworth Press, London, 1952; Gordon & Breach Publishers, 1992.
- Clow, A.; Clow, N.L. The natural and economic history of kelp. *Annals of Science* **1947**, 5 (4), 297-317.
- Comité de Salut Public, *Description de divers procédés pour extraire la soude du sel marin*, l'Imprimerie du Comite de Salut Public : Paris, 1794
- Contant, J-P. *Contribution a l'Histoire de l'Enseignement de la Pharmacie : L'Enseignement de la Chimie au Jardin Royal des Plants de Paris*, Thèse, Faculté de Pharmacie de Strasbourg, 1952.
- Crosland, M.P. *Gay Lussac: Scientist and Bourgeois*, Cambridge University Press: Cambridge, 1978, 2004, pp 85-86.
- Darcet, Lelièvre et Pelletier, Rapport sur la fabrication des Savons, sur leurs different espèces, suivant la nature des huiles et des alkalis qu'on employe pour les fabriquer; et sur les moyens d'en preparer par-tout, avec les divers matieres huileuses et alkalines, que la nature présente, suivant les localités, De l'Imprimerie de R. Vatar et ass. : Paris, 1794, 54 pp.
- Darcet, Lelièvre et Pelletier, Rapport sur la fabrication des Savons, sur leurs different espèces, suivant la nature des huiles et des alkalis qu'on employe pour les fabriquer; et sur les moyens d'en preparer par-tout, avec les divers matieres huileuses et alkalines, que la nature présente, suivant les localités. *Annales de Chimie* **1797**, 19, 253-354 ; *Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle* **1794**, 45, 160-178 y 405-428.
- Davis, F.V. Bleaching: an introductory paper. *Journal of the Textile Institute Proceedings* **1962**, 53 (4), P281-P287.
- Davy, H. *Elementary nature of chlorine*, Papers by Humphry Davy 1810-1818, Alembic Club, William Clay: Edinburgh, 1902.
- Davy, H. Some experimonts and observations on a new substance which becomes a violet coloured gas by heat. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1814**, 104, 74-93.
- de Arias y Costa, A.S. *Lecciones de Agricultura explicadas en la Cátedra del Real Jardín Botánico de Madrid el año 1815*, Imprenta que fue de Fuentenegro: Madrid, 1816, Volumen 2, pp 214-216.
- de Diego Garcia, E. *Historia de la Industria en España. La Química*, EOI. Actas Editorial: Madrid, 1996.
- de Fouchy, G. Eloge de M. Geoffroy. *Histoire de l'académie royale des sciences* **1752**, 153-164 , impreso en 1756.

- de Herrera, G.A. *Agricultura General, Vol. 1*, corregido del texto original de la primera edición publicada en 1513, por el mismo autor, y adicionada por la Real Sociedad Económica Matritense, Imprenta Real: Madrid, 1818.
- de la Ripia, J. *Practica de la Administración y Cobranza de las Rentas Reales, Tomo Tercero*, en la Oficina de D. Antonio de Ulloa: Madrid, 1796, pp 438-439.
- de le Métherie, Discours préliminaire. *Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle* **1801**, 52, 77-78.
- de le Métherie, Extrait des observations de J-C- DELAMETHIERE, en 1789, sur la décomposition du sel marin, pour en obtenir la soude (Journal de Physique, tome XXXIV, pag 44). *Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle* **1809**, 49, 423-425.
- de le Métherie, Des Manufactures de soude. *Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle* **1809**, 49, 421-425.
- de le Métherie, Observations sur la décomposition du sel marin, pour en obtenir la soude. *Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle* **1789**, 34, 44-
- de Morveau, G. Sur les moyens de saturer les eaux mères des nitre, sans perte de l'alkali & pour éviter le mélange du muriate de potasse ou sel de Sylvius avec le salpêtre. *Nouv. Mém. Acad. Dixon* **1782** II, 1-16.
- de Morveau, G. Addition au mémoire précédent . *Nouv. Med. Acad. Dixon* **1782** II, 16-26.
- de Morveau, G. Méthode facile pour mesurer la quantité de gas acide méphitique contenu dans les eaux . *Nouv. Med. Acad. Dixon* **1784** I, 85-80.
- de Morveau, G. Rapport sur la question de savoir en quel état les salpêtres doivent être libres dans les magasins de la république, et sur le mode d'en juger le titre. *Annales de Chimie et de Physique* **1797**, 23, 225-266.
- de Uztariz, G. *Theorica, y Practica de Comercio y de Marina*, Imprenta de Antonio Sanz : Madrid, 1742.
- Demouy, A. Jean-Pierre Boudet, Reims pharmacist (1748-1818). *Hist. Sci. Med.* **2014**, 48(3), 389-396.
- Descroizilles senior, On the alkalies of Commerce, and on the least expensive process for ascertaining their commercial value by means of the instrument called the Alkali-meter. Read to the Academy of Rouen, 5 Thermidor, An. 13. *The Philosophical Magazine* **1807**, 28, 171-178; 244-252; 311-316.
- Descroizilles aîné, Notices sur les alcalis du commerce (Lue dans la séance du 5 thermidor au 13, à l'Académie de Rouen). *Annales de Chimie* **1806**, 60, 17-60; errata 112.
- Dizé, J.J. Mémoire historique de la décomposition du sel marin, et sa préparation en soude brute. *Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire Naturelle et des Arts* **1810**, 70, 291-300.
- Donovan, M. Biographical account of le late Richard Kirwan, Esq. *Proceeding of the Royal Irish Academy (1836-1869)* **1847-1850**, 4, pp Lxxxi-cxviii
- Donnelly, J. Consultants, managers, testing slaves: changing roles for the chemists in the British alkali industry, 1850-1920. *Technology and Culture* **1994**, 35 (1), 100-128.
- Dorn, H., Watt, James, en *Dictionary of Scientific Biography, Vol. XIV*, Charles Scribner's Sons: New York, 1976, pp 196-199.
- Dumas, *Leçons sur la Philosophie Chimique professée au Collège de France*, recueillies par M. Bineau, Ebrard Libraire : Paris, 1836
- Dumas, *Leçons sur la Philosophie Chimique professée au Collège de France, 2^a ed.*, Gauthier-Villards: Paris, p. 105.

- Dunsch, L. Zur Biographie des Chemikers Carl Friedrich Wenzel (1747-1793), NTM. *Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften Technik und Medizin Leipzig* **1981**, 18(2) 49-57.
- Durie, A.J. Textile bleaching: a note on the Scottish experience. *Business History Review* **1975**, 49(3), 337-345.
- Edelstein, S.M. The role of chemistry in the development of dyeing and bleaching. *Journal of Chemical Education* **1948**, 25 (3), 144-149.
- Emptoz, G. Le sel et la naissance de l'industrie chimique. *Sciences et Techniques en perspective* **1986**, 12, 149-163.
- Enders, J.F. Francis Home and his experimental approach to medicine. *Bulletin of the History of Medicine* **1964**, 38 (2), 101-112.
- Escolano, G. *Decada Primera de la Historia de la Insigne y Coronada Ciudad del Reyno de Valencia*, Pedro Patricio Mey: Valencia, 1610; Primero Parte, Libro 4º, Capítulo II: Que trata de las cosechas de la barrilla y sosa, y de otras que rinde el reino de Valencia de mucha consideración, pp 663-674.
- Espinosa, J. *Cartilla Agraria, o sea la Practica de la Agricultura y de la Ganaderia, según los autores mas clasicos de estos tiempos*. Imprenta de D. Leon Amarita, 1822; Sección Décima. De la barrilla, pp 146-150.
- Esteban Santos, S. *Química y Cultura Científica*, UNED: Madrid, 2010, pp 88-89.
- Fauvarque, J. The chlorine industry. *Pure & Applied Chemistry* **1996**, 68(9), 1713-1720.
- Felber, H. Titrimetry at a metrological level. *Metrologia* **2003**, 40: 249-254.
- Ferguson, J. An experimental assay on the use of leys and sours in bleaching. En Francis Home, *Experiments on Bleaching*, T. Ewing, in Capel-Street: Dublin, 1771, pp 215-263.
- Fernandez Perez J. From the Barrilla to the Solway factory in Torrelavega: the manufacture of saltwort in Spain. *Antilia* **1998**, 4, article 1.
- Fors, H. *Mutual Favours, the Social and Scientific Practice Eighteenth-Century Swedish Chemistry*, University of Uppsala, Uppsala, 2003.
- Gallardo Fernandez, F. *Origen, Progresos y Estado de las Rentas de la Corona de España*, Tomo III, Imprenta Real: Madrid, 1832.
- García Fernández. M.N. *Comerciendo con el Enemigo: el tráfico mercantil anglo-español en el siglo XVIII (1700-1765)*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Madrid, 2006, pp 225-226.
- Gélébart, M. Le premier pharmacien-chef de la Pharmacie Centrale de l'Armée: Jérôme Dizé. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1949**, 37 (123), 422-427.
- Geoffroy, E. Table des différents rapports observés en chimie entre différentes substances. *Histoire de l'Académie Royale des Sciences* **1718** (publicado 1741), 202-212.
- Geoffroy, E. Fr. Table of the different relations observed in chemistry between different substances -27 August 1718 [1718]. *Science in Context* **1996**, 9, 313-320.
- Geoffroy le Cadet. Examen du vinaigre concentré par la gelée. *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*, Paris: **1729**, 68-78 ; impreso en 1741.
- Gibbs, F.W. Essay Review. Prelude to Chemistry in Industry. *Annals of Science* **1952**, 8(3), 271-281
- Gibbs; F.G. William Lewis, M.B., F.R.S. (1708-1781). *Annals of Science* **1952**, 8 (2), 122-151.

- Gibbs, F.G. Bicentenary of the *Commercium Philosophico-Technicum*. *Platinum Metal Reviews* **1963**, 7(2), 66-69.
- Gillispie, C.G. Scientific aspects of the French Egyptian Expedition 1798-1801. *Proceedings of the American Philosophical Society* **1989**, 133, 447-474.
- Gillispie, C.C. The discovery of the Leblanc Process. *Isis* **1957**, 48, 152-170.
- Gittins, L. Innovations in textile bleaching in Britain in the Eighteenth Century. *Business Historical Reviews* **1979**, 53, 194-204.
- Gittins, L. Soapmaking in Britain, 1824-1851: a study in industrial location. *Journal of Historical Geography* **1982**, 8(1), 29-40.
- Gittins, L. Studies in the Society's Archives. Premium for vegetable alkali, The Society and the supply of potash, barrilla and kelp, 1758-1817. Royal Society for the Encouragement of Arts, Manufacture and Commerce. *Journal* **1963** (June) 111 (5083) 577-581.
- Gittins, L. The manufacture of alkali in Britain, 1779-1789. *Annals of Science* **1966**, 22(3), 175-190.
- Glanville, J.; Rau, E. Soda ash manufacture –an example of what?. *Journal of Chemical Education* **1973**, 50 (1), 64-65.
- Glassford, C.F.O. History and description of the Kelp manufacture. *Proceedings of the Philosophical Society of Glasgow* **1844-1848**, 2, 241-260.
- Gossage, On the history of the alkali manufacture. *Pharmaceutical Journal and Transactions* **1861**, 62, 3, 281-283.
- Greiling, W. *La Química Conquista el Mundo*, Manuel Marín: Barcelona, 1942.
- Guillermé, A. Le défoliant social: la fabrique d'acide dans Paris au début du 19ème siècle. 19èmes Journées Scientifiques de l'Environnement Environnement: le territoires à l'épreuve de la démocratie, 5-6 mai 2008.
- Guillermé, A. *La Naissance de l'Industrie à Paris : entre sueurs et vapeurs*, 1780-1830, Editions Champ Vallon : Seyssel, 2007.
- Guy, de B. *Livre Blanc du Chlore*, Société Chimique de France, BelgoChlor : Bruxelles, 2006.
- Guyotjeannin, C. Le souvenir de Bernard Courtois (1777-1838). *Revue d'histoire de la Pharmacie* **1995**, 42 (305), 117-123.
- Habashi, F. Christlieb Ehregott Gellert and his metallurgica chymistry. *Bulletin for the History of Chemistry* **1999**, 24, 32-39.
- Hall, M.B. La croissance de l'industrie chimique en Grande-Bretagne au XIX siècle. *Revue d'histoire des sciences* **1973**, 26(1), 49-68.
- Hardie, D.N.F. ; Pratt, J.D. *A History of Modern British Chemical Industry*, Pergamon Press: Oxford, 1966.
- Henderson, J. ; Osborne, D.J. The oil palm in all our lives. How this come about. *Endeavour* **2000**, 24(2), 63-68.
- Henry, W. *The Elements of Experimental Chemistry, Vol. II*, Robert Desilver : Philadelphia, 1819 ; Chapter III, I, Mode of detecting the adulteration of potashes, pearl-ashes and barrilla, pp 379-384.
- Hernández, F.V. La sosa-barrilla, una señal de identidad del Campo de Cartagena en los siglos XVI al XIX. *Revista murciana de Antropología* **2004**, 10, 145-158.
- Hilaire-Perez, L L'invention technique au siècle des Lumières, A. Michel: Paris, 2000
- Hoefer, F. *Histoire de la Chimie*, 2nd ed., Tome II, Paris, 1869, p. 360-361.

- Hofmann, J.R. *André-Marie Ampère : Enlightenment and Electrodynamics*, Cambridge University Press : New York, 1996, p. 198.
- Holmes, F.L. The communal context for Etienne-François Geoffroy's Table de rapports. *Science in Context* **1996**, 9, 289-311.
- Home. *Essai sur le blanchiment de Toiles*. Traduit de l'Anglois de M. Home, Paris, Chez Ganeau, 1762.
- Home, *Ensayo sobre el blanqueo de los lienzos, según se practica en Irlanda, Escocia, y Olanda*, Imprenta de Pedro Marín, Madrid, 1779.
- Home, F. *Experiments on Bleaching*, printed by Sands, Donaldson Murray and Cochran for A. Kincaid & A. Donaldson, Edinburgh, 1756; 2nd ed 1771 (containing the Appendix by Joseph Black), T. Ewing, Dublin.
- Home, F. *Essai sur le Blanchiment des Toiles*, Chez Ganeau: Paris, 1762.
- Home, F. *Principles of Agriculture and Vegetation*. G. Hamilton y Balfor, 1757, 1759, 1762, 1776?
- Home, F. *Grundsätze des Ackerbaues und des Wachstums der Pflanzen*, aus dem Englischen übersetzt und mit Anmerkungen begleitet von J. C. Wöllner, etc, 1779
- Home, F. *Versuche im Bleichen* [after the French translation], 1777
- Home, F. *I Principi dell'agricoltura e della vegetazione*, Presso Giacomo Caroboli e Domenico Pompeati, 1764, 1775
- Home, W.E. Francis Home (1719-1813), first Professor of Materia Medica in Edinburgh. *Proceedings of the Royal Society of Medicine* **1928**, 21(6), 1013-1015.
- Hunt, L.B. William Lewis on Gold. The first methodical account of its chemical and physical properties. *Gold Bulletin* **1981**, 14(1), 36-40.
- Jacobs, J. *Epistolae Hoelianaë: The Familiar Letters of James Howell*, London, Davice Nut, 1892; I, 60-61; Barrilla in Alicante: James Howell (c. 1594-16669 to Christopher Jones, Alicante 27 March 1621.
- Jardine, Account of John Roebuck D.F.R.S. EDIN. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **1798**, 4, 66-87.
- Jennifer, S. The Chemicals work of James Watt, F.R.S. *Notes and Records of the Royal Society of London* **1985**, 40(1), 41-52
- Johansson A. The development of the titration methods. *Analytica Chimica Acta* **1988**, 206, 97-109.
- Josset, P. Emplois thérapeutiques du natron dans l'Egypte antique et le monde gréco-romain. *Revue d'Histoire de la Pharmacie* **1996**, 84 (311), 385-396.
- Jussieu, A. Historie du le Kali d'Alicant, *Historire d 'Academie Royale de Sciences* **1717**, 73-78.
- Karmin, O La Question au sel pendant la révolution, Librairie ancienne Honore Champion, Editeur, 1912.
- Kelly, E. (ed.) The Role of Kelp in the Marine Environment. Iris Wildlife Manuals, No. 17, National Parks and Wildlife Service, Department of Environment, Heritage and Local Government, Dublin, Ireland.
- King, B. Review of the potencial of titrimetry as a primary method. *Metrologia* **1997**, 34(1), 77-82.
- Kingzett, C. T. *The History, Products, and Processes of the Alkali Trade Including the Most Recent Improvements*, Logmans, Green and Co.: London, 1877; Chapter V, Historical Sketch of Alkali Manufacture, pp 68-75.

- Kirwan, R. Continuation of the experiments and observations on the specific gravities and attractive powers of various saline substances. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1782**, 72, 179-236.
- Kirwan, R. *Elements of Mineralogy*, P. Elmsly: London, 1784.
- Kirwan, R. Experiments and observations on the specific gravities and attractive powers of various saline substances. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1781**, 71, 7-41.
- Kirwan, R. Experiments on the alkaline substances used in bleaching, and on the colouring-matter of line-yarn. *The Transactions of the Royal Irish Academy* **1789**, 3, 3-47.
- Kirwan, R. Sur les substances alcalines, employées pour le blanchiment des Toiles, et sur la nature de la matière colorante du Fil de lin. *Annales de Chimie* 1793, 18, 163-220.
- Klein, U. Apothecary-Chemists in Eighteen-Century Germany. En *New Narratives in Eighteenth-Century Chemistry*, Springer : Dordrech, 2007, pp 97-137.
- Klein, U. Apothecary's shops, laboratories, and chemical manufacture in eighteen-century Germany. En *The Mindful Hand: inquiry and invention from the late Renaissance to early Industrialization*; Lissa, R.; Schaffer, S.; Dear, P. (Eds.); Edita: Amsterdam, 2007, pp 247-276.
- Klein, U. Artisanal-scientific experts in eighteen-century France and Germany. *Annals of Science* **2012**, 69(3), 303-306.
- Klein, U. Not a pure science: chemistry in the 18th and 19th centuries. *Science* 306, 5 november 2004.
- Klein, U. Pharmaceutical and Chemical Laboratories in Eighteen-Century Germany, 6th International Conference on the History of Chemistry, pp 343-345.
- Kremers, E. William Lewis. *Journal of the American Pharmaceutical Association* **1931**, 20, 1204-1209.
- Kremers, E. y Urdang, G. *History of Pharmacy*, Pa. J.B. Lippincott, 1951.
- Kurlansky, M. *Salt, a World History*, Vintage: London, 2003.
- Kurzer, F. Samuel Parkes; Chemist, author, reformer- Biography. *Annals of Science* **1997**, 54, 431-464.
- Lafont, O. (Ed.) *Dictionnaire d'histoire de la pharmacie. Des origines a la fin du XIXe siècle*, 2ⁿ ed., Pharmathèmes, Paris, 2007.
- Laissus, Y. *L'Egypte, une aventure savante 1798-1801*, Libraire Arthème Fayard, 1998.
- Leblanc, *Mémoires et rapports concernant la fabrication du sel ammoniac et de la soude, accompagne d'un rapport fait par les citoyens Fourcroi et Vauquelin*, Imprimerie de Goujon fils, 1798.
- Leblanc, Mémoires et rapports concernant la fabrication du sel ammoniac et de la soude, accompagne d'un rapport fait par les citoyens Fourcroi et Vauquelin. *Journal de physique, de chimique et d'histoire naturelle* **1800**, 50, 462-471.
- LeCouteur, P. ; Burreson, J. *Napoleon's Buttons, How 17 Molecules Changed History*, Penguin : New York, 2004 ; 15 Salt, pp 291-308.
- Lelièvre, Pelletier, d'Arcet, Giroud, Histoire de la Decomposition du Sel Marin avec un extrait du rapport des citoyens sur les moyens d'en extraire la soude avec avantage. *Journal de Mines* 1794-1795, 29-90.
- Lelièvre, Pelletier, d'Arcet, Giroud, Rapport sur les divers moyens d'extraire avec avantage le sel de soude du sel marin. *Annales de chimie et de physique* **1797**, 19, 58-156.

- Lelièvre, Pelletier, d'Arcet, Giroud, Rapport sur les divers moyens d'extraire avec avantage le sel de soude du sel marin (extrait par J.C. Delametherie). *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire Naturelle* **1794**, 2, 118-134; 191-199.
- Lemery, N. *Curso Chimico, traducido del idioma francés en el castellano y añadido por Don Felix Palacios, Socio de la Regia Sociedad Médico-química de Sevilla, y Boticario de esta corte*, Diego de Larumbe: Zaragoza, 1707; prologo al lector.
- Lewis, W. (1767). *Experiments and observations on American potashes with an easy method of determining their respective qualities; made at the request of the Society for the encouragement of Arts, manufactures and Commerce, in consequence of an application from the House of Representatives of Massachusetts Bay*, Royal Society of Arts, London.
- Lewis, W. Experimental examination of a white metallic substance said to be found in the gold mines of the Spanish West Indies and these known by the appellation of Platina, Platina di Pinto, Juan Blanca. *Philosophical Transactions* **1754**, 48, 638-645; 645-669; 669-675; 676-689.
- Lewis, W. Examination of platina. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1757**, 50, 148-166.
- Liebig, Justus von: *Familiar Letter of Chemistry*, Fourth Ed., Walton and Maberly: London, 1859, pp 151-152.
- Lopez Juana Pinilla, J. *Biblioteca de la Hacienda de España, Tomo III*, D.E. Aguado, 1840, pp 310-311.
- Lucas, A. The occurrence of natron in ancient Egypt. *The Journal of Egyptian Archeology* **1932**, 18 (112), 62-66.
- Lundgren, A. The new chemistry in Sweden: the debate that wasn't. *Osiris* **1988**, 4, 146-168.
- Macaskill, J. The highland kelp proprietors and their struggle over the salt and barrilla duties, 1817-1831. *The Journal of Scottish Historical Studies* **2006**, 26 (1-2), 60-82.
- MacBride, D. An abstracts of the foreign essays containing practical rules and directions for the preparation and use of particular sours and leys in bleaching. En Francis Home, *Experiments on Bleaching*, T. Ewing, in Capel-Street: Dublin, 1771; pp 283-295.
- Macquer, *Elementos de Química-Theorica*, Imprenta de D. Pedro Marin: Madrid, 1784.
- Macquer, *Elements de Chymie-Théorique*, Chés Jean-Thomas Herissant: Paris, 1749, 1753; Nouvelle Edition, Chez P. Fr. Didot, le Jeune: Paris, 1756, 1778.
- Martin de Balsameda, F. *Apendice a los Tomos I, II, III y IV de la obra Decretos del Rey D. Fernando VII, o sease coleccion de reales resoluciones respectivas a los años 1814, 815, 816 y 817*. Imprenta Real: Madrid, 1817.
- Martinez Ruiz, J. I.; Gauci, P. *Mercaderes Ingleses en Alicante en el Siglo XVII: Estudio y Edición de la Correspondencia Comercial de Richard Hounsell & Co.*, Universidad de Alicante, 2008.
- Matignon, C. L'Industrie de l'iode, son historie, son état actuel. *Revue générale des sciences* **1914**, 25, 511-516.
- Matthews, M.H. The development of synthetic alkaline industry in Great Britain by 1823. *Annals of Science* **1976**, 33 (4), 371-382.
- Miller, H. Potash from wood ashes: frontier technology in Canada and the United States. *Technology and Culture* **1980**, 21(2) 187-208.
- Mitchell, J. An account of the preparation and uses of the various kinds of pot-ash. *The Philosophical Transactions* **1750**, 10, 766-788.

- Montejo, V. *El comercio de Cartagena y Alicante tras la Guerra de sucesión*. UNED, Espacio, Tiempo y Forma, Serie IV, Historia Moderna, t 23, UNED: Madrid, 2010; pp 203-226.
- Montejo, V. Guerra y paz bajo Felipe III: el comercio del Levante español y sus relaciones clienterales, familiares y profesionales. *BIBLID* **2005**, 31, 349-378.
- Montejo, V.M. *El Siglo de Oro en Cartagena (1480-1640)*, Ayuntamiento de Cartagena y Real Academia Alfonso X el Sabio, 1993.
- Multhaupt, R.P. *Neptune's Gift, a History of Common Salt*, The Johns Hopkins University Press: Baltimore and London, 1978.
- Nicolas, Extrait d'un mémoire sur les salines nationales de la Meurthe, du Jura, du Doubs, et du Mont-Blanc. *Annales de chimie et de physique* **1797**, 19, 78-188.
- Nicolas, *Mémoire sur les salines de la République, dans lequel on fait connaître la nature des eaux salées, l'état actuel des salines relativement à leur produit en sels, leur consommation en combustibles et les améliorations dont ces usines précieuses sont susceptibles*. Chez l'auteur, 1794.
- Nieto-Galan, A. *Colouring Textiles. A History of Natural Dyestuffs in Industrial Europe*, Springer: Berlin, 2001
- Nieto-Galan, A. Industria textil e historia de la tecnología: las indianas europeas de la primera mitad del siglo XIX. *Revista de Historia Industrial* **1996**, 9, 11-37.
- Oesper, R.E. Nicolas Leblanc (1742-1806). *Journal of Chemical Education* **1942**, 567-572; 1943, 11-20.
- Olive, G. La soudière des Trois Lucs (Marseille)-Etudes historiques. Newsletter MIP Provence, 3020, pp 2-23 <halshs-00495880v1>
- Page F.G. *Chemical and Analytical Aspects of the Early Alkali and Bleaching Industries in Britain*, PhD Thesis, University of Leicester, 1999.
- Page, F.G. (2002): Francis Home and Joseph Black: the chemistry and testing of alkaline salts in the early bleaching and alkaline trade. *Bulletin for the History of Chemistry* **2002**, 27, 107-113.
- Page F.G. Lime in the early bleaching industry of Britain 1633-1828: its prohibition and repeal. *Annals of Science* **2003**, 60, 185-200.
- Page, F.G. The birth of Titrimetry: William Lewis and the analysis of American potashes. *Bulletin for the History of Chemistry* **2001**, 26, 66-72.
- Park, J.H.; Glouberman, E. The importance of chemical developments in the textile industries during the industrial revolution. *Journal of Chemical Education* **1932**, 9, 1143-1170.
- Parkes, S. Chemical Assays (principally relating to the arts and manufactures of The British dominions, 2nd ed., Vol I, Balwin, Aaddock and Joy: London, 1823.
- Parkes, S. Essais chimique sur les arts et les manufactures de la Grande-Bretagne, Tome Second, Chez L. Colas: Paris, 1820.
- Partington, J.R. *History of Chemistry, Tome III*, St Martin's Press, 1970, pp 762-764.
- Payen, A. Les industries chimiques au dix-neuvième siècle. II. La soude artificielle. *Revue de Deux Mondes* **1866**, 958-993.
- Payen, A. *Précis de Chimie Industrielle*, Librairie de L. Hachette et Cie: Paris, 1849, p. 141; Deuxième Ed., 1851, p. 184; Troisième Ed., Tome Premier, 1855, p. 209 ; Quatrième Ed., Tome Premier, 1859, p. 298.
- Pelletier, B. Mémoires et Observations de Chimie. Tome second, pp 144-247 ; pp 259-342.
- Pillas y Baland, *Le chimiste Dizé*, Paris, 1906.

- Pinilla, J.L.J. *Biblioteca de Hacienda de España, Vol. 3*, E. Aguado, 1840, pp 309-311.
- Planchon, G. La dynastie des Geoffroy, apothicaires à Paris. *Journal de pharmacie et de chimie* **1898**, 8, 289-293 ; 337-345.
- Planchon, G.L. L'Enseignement de Chimie au Jardin des Apothicaires. *Journ. Pharm. Chim.*, 6e série, 1987, 5, 201-208; 254-262; 306-310; 357-365.
- Porter, G. Chlorine –an introduction. *Pure and Applied Chemistry* 1996, 68, 1683-1687.
- Prioreschi, P. *A History of Medicine –Primitive and Ancient Medicine*. Horatio Press, 1996.
- Puch, J.S.; Hudson, J. The chemical work of James Watt, F.R.S. *Notes and Records of the Royal Society of London* **1985**, 40(1), 41-52.
- Rabiant, J. Les halogènes. Des découvertes de pharmaciens. *Annales Pharmaceutiques Françaises* **2008**, 66, 45-49.
- Rackwitz, M. *Travels to Terra Incognita : The Scottish Highlands and Hebrides in Early Modern Traveller's Accounts 1600 to 1800*, Waxmann Verlag, 2007.
- Raghallaigh, D.O. Three Centuries of Irish chemists. *Isis* **1948**, 38(314), 260-261.
- Ranke Madsen, E. *The Development of Titrimetry Analysis till 1806*, Gad Publishers: Copenhaguen, 1958.
- Ranke-Madsen, E. The history of indicators, Chapter 1, 1-12, en "*Indicators*" (Ed. E. Bishop), Pergamon Press: Oxford, 1972.
- Reed, P. Acids Towers and the control of chemical pollution 1813-1876. *Trans. Newcomen Soc.* **2008**, 78, 99.126.
- Reilley, J.; O'Flynn, N. Richard Kirwan, an Irish chemist of the eighteen Century. *Isis* **1930**, 13(2), 298-319.
- Reilly, D. Salts, Acids & Alkalis in the 19th Century. A comparison between advances in France, England & Germany. *Isis* **1951**, 42(4), 287-296.
- Rhind, W. *A History of the Vegetable Kingdom*, Blackie and Son: Glasgow, 1857; Chap. XXIV First division of plants including the algae, fungi, lichens and ferns, pp 184-191.
- Roberts III, W.I. American potash manufacture before the American Revolution. *Proceedings of the American Philosophical Society* **1971**, 116 (5), 383-395.
- Roinet, De l'alimentation iodée comme moyen préservatif et curatif, dans toutes les maladies, ou l'iode est employée a l'intérieur comme médicament. *La Revue Médicale française et étrangère* **1860**, 1, 458-470.
- Rosenfeld, L. Discovery and early uses of iodine. *Journal of Chemical Education* **2000**, 77 (8), 984-987.
- Rouquette, Jérôme Dizé, pharmacien en chef du premier Magasin général de pharmacies. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1965**, 13 (186), 411-418.
- Russel, C.A. *Chemistry, Society and Environment, a New History of the British Chemical Industry*, The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2000.
- Rowe, D.J.M. History of the Chemical Industry 1750 to 1930 – an Outline, University of York, 1998.
- Sadoun-Goupil, M. Science pure et science appliquée dans l'ouvre de Claude-Louis Berthollet, *Revue d'histoire des sciences* **1974**, 27(2), 127-145.
- Sala, L. La competencia terminológica : causas lingüísticas en el auge del término sosa y el declive de barrilla en los siglos XVIII y XIX. *Asclepio* **2003**, 55(2), 67-92.

- Sanchez Picon, A. La ocupación humana y la explotación económica del litoral almeriense en el pasado (siglos XVI-XX), en *Actas de las jornadas sobre el litoral de Almería: caracterización, ordenación y gestión de un espacio geográfico*; Martínez-Lage, A.V. y Pedregosa, A.G. (Coords.), Almería, 20 a 24 de Mayo de 1997, publ. 1999.
- Sapsford, M. *The Use of Sodium Salt Deposits in Medical and Medically Associated Industries in Ancient Egypt*, PhD Thesis, Cranfield University, 2009.
- Sawin, C.T. Historical note: Jean Baptiste Boussingault (1802-1887) and the discovery (almost) of iodine prophylaxis of goitre. *The Endocrinologist* **2003**, 13 (4), 305-308.
- Scheele, C.W.; Berthollet, C.L.; Guyton de Mourgau, Gay Lussac, J.L.; Thenard, L.J. *The early history of chlorine*, Alembic Club Reprints No 13, William Clay: Edinburgh, 1897.
- Scheler, L. Antoine-Laurent Lavoisier et Michel Adanson, rédacteurs de programmes des Prix à l'Académie des Sciences. *Revue d'histoire des sciences et de leur applications* **1961**, 14 (3-4), 257-284.
- Señan y Velazquez, J. *Guia ó Estado General de la Real Hacienda de España*, Año de 1802, Imprenta de Vega y Compañía, Madrid.
- Shreve, R.N. Potash. *Journal of Chemical Education* **1927**, 4(2), 230-241.
- Sivin, N. William Lewis (1708-1801) as a chemist. *Chymia* 1962, 8, 63-88.
- Smith, J.G. Science and Technology in the Early French Chemical Industry, University of Leicester, 2001 (manuscrito inédito presentado en el coloquio "Sciences, Techniques and Society's, Paris)
- Smith, J.G: *The Origins and Early Development of the Heavy Chemical Industry in France*, Oxford University Press: Oxford, 1979.
- Stephen, W.I. William Lewis, MB, FRS (1708-1781) –Chemist extraordinary. *Proceedings of the Analytical Division of the Chemical Society* **1979**, 16: 91-92.
- Stephen, W.I. Early titrimetric analysis. *Analytical Proceedings* **1980**, 27: 73-76.
- Stewart, L. Assistants to enlightenment: William Lewis, Alexander Chisholm and invisible technicians in the industrial revolution. *Notes and Records of the Royal Society* **2008**, 62, 17-29.
- Stewart, L. Experimental spaces and the knowledge economy. *History of Science* **2007**, 45, 155-177.
- Stewart, L. The laboratory, the workshop, and the theatre of experiment. En *Science and Spectacle in the European Enlightenment*; Bensaude-Vincent, B.; Blondel, C (Eds.); Aldershot: Ashgate, 2008; Chapter 1, pp 1-24.
- Suarez, M.G. *Memorias Instructivas y Curiosas sobre Agricultura, Comercio, Vol 8*, D. Pedro Marin: Madrid, 1783; de las sales alkalis de que se hace uso para la fabricación del Xabon, 376-388.
- Suarez, M.G. *Memorias Instructivas, y Curiosas sobre Agricultura, Comercio, Industria, Economía, Química, Botánica, Historia Natural, Vol. 4*
- Suarez, M.G. *Memorias Instructivas, y Curiosas sobre Agricultura, Comercio, Industria, Economía, Química, Botánica, Historia Natural, Vol. 2*
- Szabadváry, F. Indicators, a historical perspective. *Journal of Chemical Education* 1964, 41, 285-287.
- Szabadvary, F. *History of Analytical Chemistry*, Pergamon: Oxford, 1976.
- Swain, P.A. Bernard Courtois (1777-1838) famed for discovering iodine (1811), and his life in Paris from 1798. *Bulletin for the History of Chemistry* **2005**, 30(2), 103-111.

- Swain, P.A. Bernard Courtois –chemistry and kelp. *School Science Review* **1999**, 81 (294), 89-94.
- Swain, P.A. History of the element iodine- discovery and uses. *School Science Review* **1994**, 76 (274), 57-67.
- Swain, P.A. Hypochlorite bleaches in the textile industry: a history. *School Science Review* **2000**, 82 (299) 65-71.
- Tennant, C. A table showing the quantity of soda (either free or combined with sulphur or carbonic acid) contained in the specimen under trial with sulphuric acid containing 10 per cent real acid. If the specimen under trial consist of 100 grains, the Table of course shows the per Centage of Alkali. *Annals of Philosophy (London)* **1817**, 10, 114-115.
- Thenard, Chewreul, Pelouze, Regnault, Balard et Dumas rapporteur, Rapport relatif à la découverte de la soude artificielle. *Compte Rendu des Séances de l'Académie des Sciences* **1856**, 42, 553-578.
- Terra, J. y Rossi, A.V. Sobre o desenvolvimento da análise volumétrica e algumas aplicações atuais. *Química Nova* **2005**, 28, 166-171.
- Thomson, T. *History of Chemistry*, Colburn & Bentley: London, 1830.
- Tiselius, A. Reflections from both sides of the counter. *Annual Reviews in Biochemistry* **1968**, 37, 1-24.
- Tourade, L.G. *Bernard Courtois (1777-1838) et la Découverte de l'Iode (1811)*, Vigot Frères: Paris, 1921.
- Trifonov, D.N.; Trifonov, V.P. *Como Fueron Descubiertos los Elementos Químicos*, Ed. Mir: Moscu, 1984, 1990.
- Tuckett, J.D. *A History of the Past and Present State of the Labouring Population, Vol. 2*, Longman, Brown, Green and Longmans, and Edwardt Nettleton: London, 1816, Chapt. XXII, pp 342-346.
- Turner, C. Allume calina and the aesthetics of venetian crystalllo. *Journal of Design History* **1999**, 12 (2), 111-122.
- Urdang, G. *Carl Wilhelm Scheele –The Apothecary Chemist*, American Institute for the History of Pharmacy: Madison, WI, pp 12-13.
- Valcarcel, J.A. *Agricultura General y Gobierno de la Casa de Campo, Vol. 10*, Joseph Estevan y Cervera: Valencia, 1795.
- Valdes, A. *Derrotero de las Costas de España en el Mediterráneo y su Correspondiente de Africa*, Imprenta de Viuda de Ibarra, Hijos y Compañía: Madrid, 1784.
- Viera y Clavijo, *Tratado sobre la barrilla. Catálogo de los géneros y especies singulares de las Islas Canarias*, Edición, introducción y notas de Puig-Samper, M.A.; Sánchez, M. de Paz, Ediciones Idea, 2014.
- Wahab, M.F. Revisiting history: encountering iodine then and now. A general chemistry laboratory to observe iodine from seaweed. *Journal of Chemical Education* **2009**, 86 (2), 206-208.
- Watson, R. Experiments and observations on various phenomena attending the solution of salts. *Philosophical Transactions* **1770**, 60, 325-354.
- Watt, J. (1784). Thoughts on the constituent parts of water and of dephlogisticated air; with an account of ome experiments on that subject. *Philosophical Transactions* **1784**, 74, 329-353.
- Weeks M.E. *The Discovery of the Elements*, 2nd ed., Journal of Chemical Education, Mack Printing Co.: Easton, Pa., 1934.
- Weeks, M. E. *The Discovery of the Elements*, Journal of Chemical Education: Easton, Pa., 1934,

- pp. 253-277; (1932): The discovery of the elements. XVII. The halogen family. J. Chem. Educ. 1915-1939.
- Weeks, M.E.; Leicester, H.M. *The Discovery of Elements*, S. Francisco, 1967, p. 438.
- Weller, S.W. Napoleon Bonaparte, French scientists, chemical equilibrium and mass action. *Bulletin for the History of Chemistry* **1999**, 24, 61-65.
- Wenzel. *Lehre von der Verwandtschaft der Körper*, Dresdem, 1977, 492 pp.
- Wilkinson, G. Some account of the natron lakes of Egypt; in a letter to W.R. Halmilton, Esq. *Journal of the Royal Geographical Society of London* **1843**, 12, 113-118.
- Wisniak, J. André-Marie Ampère, the chemical side. *Educación Química* **2004**, 15(2), 166-176.
- Wisniak, J. Bernard Courtois, the discoverer of iodine. *Educación Química* **2002**, 13(3), 206-213.
- Wisniak, J. Michel Jean Jérôme Dizé. Chemical revolution and social injustice. *Revista CENIT Ciencias Químicas* **2006**, 37 (2), 113-121-
- Wisniak, J. Nicolas Leblanc. Chemical revolution and social injustice. *Revista CENIT Ciencias Químicas* **2004**, 35 (3), 163-171.
- Wisniak, J. Sodium carbonate – From natural resources to Leblanc and back. *Indian Journal of Chemical Technology* **2003**, 10, 99-112.
- Wisniak, J. The history of chlorine –From discovery to commodity. *Indian Journal of Chemical Technology* **2002**, 9, 450-463.
- Wisniak, J. The history of iodine from discovery to commodity. *Indian Journal of Chemical Technology* **2001**, 8, 518-526.
- Wisniak, J. William Lewis. *Revista CENIC Ciencias Químicas* **2014**, 45, 160-168.
- Wolff, K.H. Textile bleaching and the birth of the chemical industry. *Business Historical Reviews* **1974**, 48(2), 143-163.
- Yañez y Girona, A. *Elojio Historico de D. Mariano La Gasca y Segura*, Academia de Ciencias Naturales y Artes de Barcelona, 4 de abril de 1842. Imprenta de Don Antonio Bergnes y Compañía: Barcelona, 1842, p. 33.

CAPITULO II

DE LOS ALCALIS DEL COMERCIO A LOS METODOS IODOMETRICOS: CONTRIBUCIONES FARMACEUTICAS AL DESARROLLO DEL ANALISIS VOLUMETRICO

En este Capítulo se efectúa un recorrido sobre un apartado de la historia del análisis volumétrico. Su contenido abarca desde el periodo que va desde Henri Descroizilles hasta Heinrich Beckurts, fundamentalmente. Se procura una especial atención a la aportación que los farmacéuticos han prestado en este campo. Se aprecia la importancia que ha tenido la farmacia (y la medicina) en el desarrollo de la química. Se pasa revista de forma secuencial al cloro como elemento de blanqueo, a los álcalis del comercio y a los métodos iodométricos desde el descubrimiento del color azul del complejo yodo-almidón, a la introducción del yodo como reactivo volumétrico, la incorporación del ioduro al yodo, la propuesta del tiosulfato sódico como alternativa al uso del ácido sulfuroso, y al método iodométrico general. Se incide en unos cuantos casos sobre aspectos biográficos. Se destaca la aparición de los primeros textos de análisis volumétrico constituyendo en este aspecto los de Mohr y Poggiale, ambos farmacéuticos ejercientes, verdaderos referentes. Las reacciones de oxidación del etanol con dicromato y la bromación de fenol, revisten una gran importancia en variados campos, y son objeto de un especial estudio. El análisis volumétrico da respuestas sencillas, rápidas y con la exactitud requerida, a diferentes problemas analíticos. Esto lo convierte en una herramienta muy útil en aquellas circunstancias en las que el tiempo es una variable prioritaria. El análisis tiene siempre una componente de rutina y pretende obtener la máxima información en el mínimo tiempo posible. La volumetría se postula a lo largo del siglo XIX con vocación de permanencia.

INTRODUCCION

El término volumetría es familiar y se describe como el proceso analítico en el que un analito se determina por su capacidad de participar en un proceso químico (Asuero, 2008a): se añade reactivo valorante a una disolución hasta que su reacción es completa. Las bases de este método subyacen en las observaciones de Richter sobre las disoluciones salinas, que abrieron el camino al descubrimiento de las leyes de las combinaciones químicas (Anon, 1854). La historia de la volumetría previa a 1806 ha sido magistralmente descrita por Rancke Madsen (1958). La necesidad de la industria de disponer de métodos rápidos para la determinación de ácidos, álcalis, carbonatos e hipocloritos se convirtió en el motor del desarrollo de la volumetría (Page 2002, 2001; Donnelly, 1994; Szabadvary, 1992; Campbell, 1978) en sus inicios. Numerosos farmacéuticos han destacado en esta andadura por la naturaleza de sus contribuciones (Labrude, 1996) al análisis volumétrico.

Hermann Kopp, el gran historiador de la química (Ruska, 1934), no dudaba en denominar a la farmacia madre de la química científica (Urdang, 1948). Valga la enseñanza de la química en el Jardín Real de Plantas de París (Fig. 13) como muestra (Contant, 1952; Planchon, 1897). Dado que los productos vegetales dominan la “Materia Médica”, los laboratorios farmacéuticos se construyen en un jardín de París, en 1626, a iniciativa de Jean Héroard y Guy de la Brosse, médicos de Luis XIII. Este lugar, “Jardin Royal des Plantes Médicinales” era conocido con el nombre de “Jardin du Roy” o “Jardin des Plantes”. Inicialmente destinado solo al cultivo de las plantas medicinales, pronto se convierte en un importante centro para la enseñanza de la Química. La inauguración del curso, a cargo de William Davidson (1593ca.-1663), tiene lugar el 23 de julio de 1648.

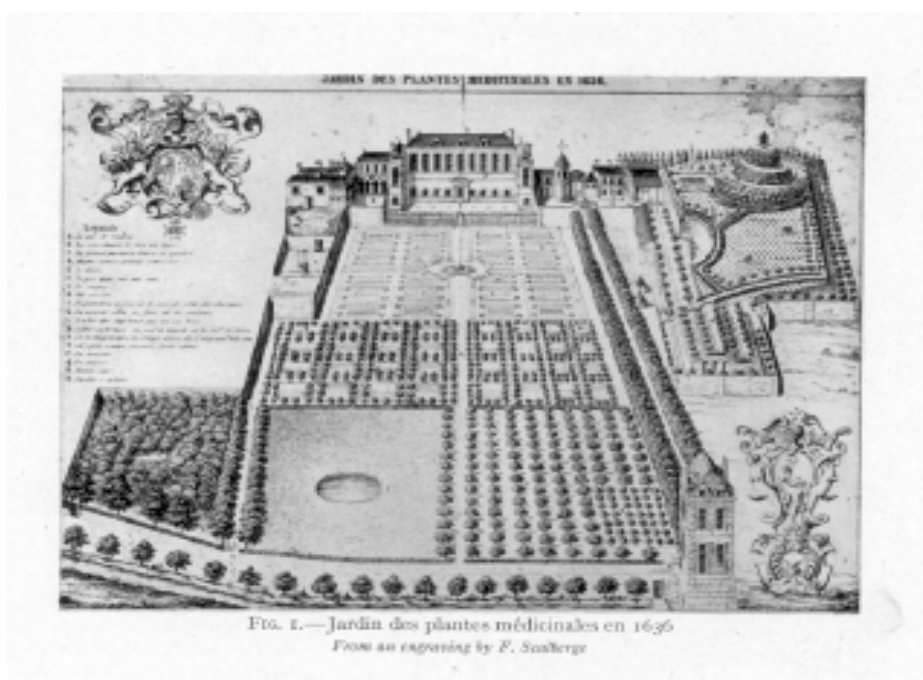


FIG. 13. Jardín des plantes medicinales (Jardin du Roy) en 1636

Davidon, de Clave, Le Fèvre, Glaser y Lemery sostuvieron la creencia básica en los cinco principios (sal, espíritu, aceite, flema y tierra), aunque diferían notablemente unos de otros en cuanto a su aplicación a la teoría química. El Jardín Real asumió pronto la organización de una Universidad. En los doscientos años que siguieron a la fundación de la Cátedra de Química del “Jardin du Roy”, el progreso de esta ciencia, en Francia, estuvo íntimamente ligado a la labor de muchos farmacéuticos eminentes que trabajaron en dicha institución (Contant, 1952; de Milt, 1941; Handford, 1958; Leman, 2011), ya como profesores, o como encargados del trabajo experimental (*démonstrateur du Roi*). A partir de 1793 pasa a llamarse oficialmente “Muséum National d’Histoire Naturelle”. El desarrollo del arte de la demostración química (Kauffman, 1996) está indisolublemente unido al de la historia de esta institución. Las primeras cátedras independientes de química fueron fundadas en Altdorf, Marburg y Jena, Alemania, al comienzo del siglo XVII, y fueron seguidas en París, cuando se crea el “Jardin des Plantes” (Szabadvary y Vamos, 1994).

La química es introducida como disciplina académica en las facultades de medicina, academias, jardines botánicos y museos, a finales del siglo XVII (Klein, 2004), siendo en el siglo XVIII el químico-boticario un personaje ampliamente respetado. A lo largo del siglo XIX, en todos los sectores sociales, la química y su “alter ego” la farmacia, contribuyen a resolver enigmas judiciales, mejorar procesos industriales, velar por la salud e higiene publicas, verificar la calidad de la alimentación, detectar fraudes, evaluar el impacto de la contaminación industrial, y detectar enfermedades profesionales (Blondel-Mégrelis, 2006).

El estado de los alimentos ha sido siempre objeto de preocupación (Burns, 2007; Chrinside y Hamence, 1974; Clare y Clare, 2012; Peden, 1977) por parte de los químicos analíticos. Plomo en sidra o en vino, vitriolo en ginebra, cromatos en golosinas y cianuro en natillas, azafrán con cardo borriquero, eran algunos de los resultados de la ignorante y fraudulenta adulteración que se llevaba a cabo en el siglo XIX. No solo cuestionaba la salud, sino que también se ponía en tela de juicio la moralidad pública, y el carácter comercial de una nación, corriéndose el riesgo de la pérdida de prestigio tanto dentro como fuera de sus fronteras. Veinticinco analistas públicos (Public Analysts) se reúnen el 7 de agosto de 1874 en Londres (Cannon-Street Hotel). El objetivo de la reunión era explorar los defectos del Acta de 1872 sobre la prevención de la adulteración de los artículos de alimentación y bebida, aunque la decisión más importante adoptada en su transcurso es la formación de una asociación

El Acta de la reunión, detallada, se publica en el número de 14 de Agosto de “Chemical News” (Meeting of Public Analyst, 1874), con una extensión de casi seis páginas, transcribiéndose a continuación parte de su contenido, en lo que concierne a los objetivos

THE CHAIRMAN

....The immediate cause of our meeting has been the report of the Select Committee of the House of Commons in which certain alterations are recommended in the Adulteration Act which appear to us very undesirable, and in which, also, remarks are made concerning Public Analysts which we think call for explanation. But, although these are the causes prompting us to immediate action, there are, irrespective of those circumstances, sufficient reasons to justify our coming together and associating to promote our common interests and to improve the security for the efficient performance of our duties. There are three objects now before us—First, the refutation of unjust imputations; secondly, the repudiation of the proposed measures of interference with our professional position and independence; and, thirdly, the formation of an association having for its objects mutual assistance and co-operation among Public Analysts. These objects will be dealt with in the resolutions submitted to the meeting, and I am very glad to see so many gentlemen here fully able to deal with all that is required to substantiate our position...



FIG. 14. Retrato de Theophilus Redwood, óleo sobre lienzo 90 x 69,5 cm (Museum of the Royal Pharmaceutical Society)

Hodges, J.S. Theophilus Redwood (1806-1892) First Professor of Pharmacy of the Pharmaceutical Society School;

<http://www.bbc.co.uk/arts/yourpaintings/paintings/theophilus-redwood-18061892-first-professor-of-pharmacy-at86879>



THE SOCIETY'S ACHIEVEMENT OF ARMS
Granted 10 January 1972

'Quarterly Argent and barry wavy Azure and Or over all in bend a Rainbow proper between two Benzene Rings Gules each hexagonally pierced Argent therein an Atomic Particle enclosed by three Electronic Orbitals Sable. And for the Crest On a Wreath of the Colours, Within a Chaplet of Oak Leaves fructed Gules a Balance Or'
'On either side a Unicorn Argent armed and unguled Azure crined Or about the neck a Scroll of Graph Paper proper bearing a Trace Gules and each supporting with the interior foreleg a Thunderbolt Sable enflamed proper with flashes Or and winged Gules'

FIG. 15. Escudo de armas de la "Society for Analytical Chemists" (R.C. Chirnside y J.H. Hamence, *The Practising Chemists, a history of the Society for Analytical Chemistry 1874-1974*, SAC: London, 1974).

a la primera resolución

The Chairman—Now, gentlemen, I will propose the first resolution, to the effect "That the Analysts present at this conference, having read and carefully considered the Report of the Select Committee of the House of Commons on the Adulteration Act, are of opinion that it is desirable to take this Report into joint consideration, and to suggest amendments in the present Act, with a view to impending legislation next Session." Indeed say nothing more than I have already addressed to you in support of this resolution.

a la creación de la asociación y al carácter de los asociados

The SECRETARY said that resolution No. 15 had been slightly altered from the form in which it stood on the printed draft, an addition having been made. It now read as follows:—"That an association of Public Analysts be formed for the purpose of mutual assistance and co-operation; and that the original member of the association be the duly appointed Public Analysts who shall enrol themselves at this meeting on or before the end of the current month, or in reply to a circular notifying the decision of this meeting."

Mr. SCOTT – Which would include other analysts besides Public Analysts.

Mr. WANKLYIN – I beg to propose this resolution; and it is hardly requisite that I should make any remarks in proposing it. What I have said already bears on the subject.

Mr. BLYTH – I beg second it. I think no remarks are required.

Carried unanimously.

The following resolution was then read by the Secretary:—"That after that date all analysts in actual practice shall be eligible for election as members of the Association. Each candidate for election shall be proposed by four members of the Association (two at least of whom should testify to his fitness from personal knowledge), and shall be voted for by ballot."

Mr. E.W.T. Jones—I have great pleasure in proposing that resolution. I do not think we should be at all selfish just because we have been appointed Public Analysts, and exclude many equally scientific men who have been practising as analysts but have not hitherto thought it desirable to take posts as Public Analysts. They may be thoroughly capable of doing so, and may like to be included in the association

Dr. TRIPE – I shall be very happy to second that, but at the same time, unless they choose to avail themselves of what they call the month of grace, I do not think they should be *de facto* members of the Association. I think, however, they should be eligible. This resolution states that two

members should testify from personal knowledge as to the fitness of a candidate. I think it is absolutely necessary that those who do not accept the month of grace offered to them should produce some testimony of their fitness to make analyses.

Mr. WANKLYN – I think we should pause before we admit people who are not Public Analysts.

THE CHAIRMAN – At the present time.

Mr. WANKLYN – It would be prudent to pause, for by making the society very select, and restricting it to Public Analysts, we shall derive a certain element of strength. Afterwards it may be a matter of consideration whether or not we should admit others as honorary members. But I think that we should not admit any persons as ordinary members of the Association unless they are in a dual practice as Public Analysts. At any rate, I think we should be wise to postpone arriving at a conclusion on that subject.

The resolution was carried unanimously.

al nombre de la asociación

The next resolution submitted was “That the name of the association be the Society of Practical Analysts”....

y a la propuesta de Junta Directiva

Moved by Mr. ROGERS, seconded by Mr. E.W.T. JONES, and resolved – “That the following gentlemen be appointed a Committee (with power to add to their number): - Messrs. Redwood (Chairman), Allen, Dupré, Heisch, Stevenson, Wigner, Hassall, Wanklyn, Estcourt, and Bernays.”

Moved by Mr. BELL, seconded by Mr. BUNGE, and resolved – “That the Committee be requested to draw up a series of resolutions to be submitted to the next meeting of the Society”.

The next resolution was “That Messrs. Heisch and Wigner be appointed as Honorary Secretaries”

La propuesta de formación de la Sociedad se acepta de forma unánime, aplazándose otra de ser elegibles como miembros otros científicos practicantes del análisis químico (la condición de miembro era permitida de hecho a otros analistas, aunque hasta 1899 no se abre oficialmente a todos los interesados en la química analítica). A la propuesta formulada para la denominación “The Society for Practical Analysis”, se suman unas cuantas más “Association of Practical Analysts”, “Association of Public Analyst”, “Society of the British Analysts”, y “Association of Food Analysts”, acordándose el nombre de “The Society of Public Analysts”, con tan solo 2 votos en contra.

Las tareas que se plantean son

“to define adulteration, to establish the normal composition of foods; to agree on food standards; to develop agreed method of analysis; to consider the 1875 Act, then imminent; to educate members in the legal side of the work”

Theophilus Redwood (1806-1892), Fig. 14, professor de Química Farmacéutica en la “Pharmaceutical Society” (Anon, 1974; Bett, 1956; Cartwright, 2014; Dyer y Mitchell, 1932; Higby, 1984; Hodges, n.d.; Ince, 1891-1892; Thomas, 1983), uno de los seis miembros promotores de la iniciativa, es elegido primer Presidente de la Sociedad, cuyo escudo de armas contiene una guirnalda de hojas de roble rojas (Fig. 15), en alusión (Redwood) a su figura. Redwood, natural de Glamorgan (South Wales), aprendiz de farmacia con su cuñado (1820) (Mr. Charles Vachell), y en la farmacia de John Bell en Oxford Street en Londres (1823), asiste a las clases de química y medicina de la Royal Institution y del Kings College, respectivamente. En esta etapa el hijo menor de John Bell entra en la compañía como aprendiz, entablándose entre los dos una amistad duradera. Establece su propia oficina de dispensación en Crawford Street en Londres (1830), combinada con una factoría de preparaciones farmacéuticas en pequeña escala.

La “Pharmaceutical Society” se crea en 1841, con William Allen, Jacob Bell y Redwood como fundadores. Al año siguiente, la Sociedad (dotada de aulas, laboratorios, museos, biblioteca y medios de enseñanza) crea su propia Escuela de Farmacia, de la que Redwood es su primer Profesor. Primer Bibliotecario de la Sociedad hasta 1888 y a partir de 1844 Conservador del Museo, hasta 1855. En 1852 fue Secretario Adjunto de la “Chemical Society”, primero con Sir Benjamin Brodie, y más tarde con el Professor Odling, pasando a Tesorero en el periodo de 1865 a 1870. En 1853 Liebig, que había visitado con frecuencia a Redwood en Inglaterra, se desplaza desde la Universidad de Giessen, aprovechando la ocasión para conferir doctorados honorarios a eminentes químicos ingleses, entre ellos al Profesor Redwood. Editor adjunto de la edición de 1867 de la “British Pharmacopeia”, y de la tercera edición de 1885 (junto con Attfield y Bentley).

Redwood, farmacéutico, excelente comunicador, gozaba de una amplia estima nacional e internacional, y estaba bien relacionado con los eminentes químicos de su tiempo. Se llevan a cabo con frecuencia reuniones de la “Sociedad de Analistas Públicos” fundada, y los trabajos presentados se publican en primera instancia en “Chemical News”. Poco tiempo después se decide que la Sociedad publique su propia revista (Fig. 16), a la que se da el nombre de “The Analyst”. La sociedad, la segunda organización científica (junto a la Chemical Society) más antigua del mundo (Laitinen, 1974), derivaría en el transcurso del tiempo (Aon, 1974; Laitinen, 1974; Murphy, 1954) a “Society of Public Analysts and other analytical chemists” (1907), “The Society for Analytical Chemistry” (1954), que se incorporaría más adelante como “Analytical Division” (1975) de la “Chemical Society”, que junto con el “Royal Institute of Chemistry” se fusionan formando la “Royal Society” (Sen, 2014). La Royal Society otorga el Premio “Theophilus Redwood Award” (Belcher, 1973) a los analistas que se destacan además de por sus trabajos científicos, por su capacidad de comunicación.

The Analyst,

INCLUDING THE PROCEEDINGS OF

THE "SOCIETY OF PUBLIC ANALYSTS."

[No. 1.]

31st MARCH, 1876. [PRICE 6d. Or to Subscribers 2s. 6d. per annum. Free by Post.]

CONTENTS.

Opening Notice	3	The detection of Alum in Flour and Bread.	
Meeting of the Society of Public Analysts	3	By J. Alfred Wanklyn, M.R.C.S.	14
Examination of Spirits for Methylated		Retailing Milk in the Streets	15
Spirits and Fousel Oil, by A. Dupré,		The preparation of Ferrous Phosphate	15
Ph.D., F.R.S.	4	Death of Dr. Letheby	15
The Analysis of Butter, by Dr. Muter	7	A novel reading of the Sale of Food and	
Discussion on ditto	13	Drugs Act	16

COMMITTEE OF PUBLICATION.

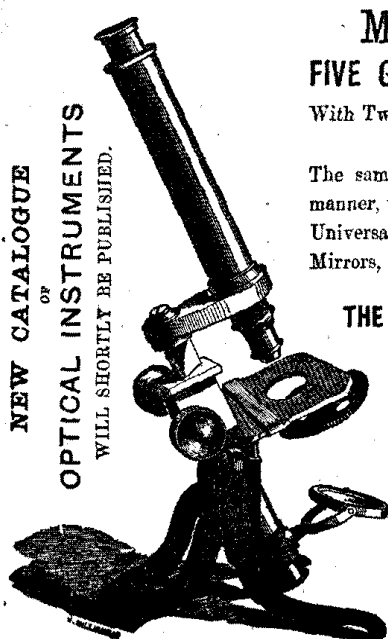
A. DURE, PH. D., F.R.S.
C. HENSCH.
J. MUTER, PH. D., M.A.

T. REDWOOD, PH. D.
J. A. WANKLYN, M.R.C.S.
G. W. WIGNER.

ABSTRACTORS.

A. H. ALLEN.
J. FALCONER KING.
A. WYNTER BLYTH, M.R.C.S.

C. A. CAMERON, M.D.
E. W. T. JONES.
C. H. PIESSE.



MURRAY & HEATH'S FIVE GUINEA STUDENT'S MICROSCOPE,

With Two Achromatic Object Glasses, 1-in. of 15° and
¼-in. of 75°, of excellent quality.

The same form of Stand finished in a very superior
manner, with Coarse Rack and Fine Screw Adjustments,
Universal Movement to Stage, Plain and Concave
Mirrors, and Two Object Glasses, as above, Price £7 7s.

THE STUDENT'S BINOCULAR MICROSCOPE,

With pair of Eye Pieces and Two Object
Glasses as above, Price £10 15s.

The Pocket or Sea-side Microscope, Clinical
and Chemical Thermometers, Chemical, Physi-
cal and Medical Apparatus, &c., &c.

MURRAY & HEATH,

Scientific Instrument Makers to Her Majesty
and the Government Departments,

69, JERMYN STREET, LONDON, S.W.

Fig. 16. Portada del primer número de "The Analyst" (1 de marzo de 1876)

En el acta de constitución (23 de enero de 1903) de la Real Sociedad Española de Física y Química, rubricada por José Echegaray, se dice: "...el Sr. Carracido expuso el objeto de la reunión que no era sino ponerse de acuerdo para constituir la Sociedad Española de Física y Química destinada a fomentar el estudio de estas ciencias y publicar los trabajos a ellas referentes por los que se adhirieron a la idea". José Rodríguez Carracido era Decano de la Facultad de Farmacia de la Universidad Central. Echegaray fue el primer Presidente. Los farmacéuticos Gabriel de la Puera (Vicepresidente); Juan Fages Virgili (tesorero) y Carracido (vocal), ocuparon cargos en la primera Junta Directiva, como Vicepresidente, tesorero y vocal, respectivamente.

La apreciación de la historia de la farmacia es esencial para una comprensión de la constitución de la ciencia moderna, en particular la disciplina de la química (Montequi Díaz de Plaza, 1962; Bensaude-Vincent, 1997; Klein, 2007a, 2007b, 2012; Simon, 2005; Fors, 2003). Simon (2005, p. 4) incide en que el enfoque tradicional que se ha impartido a la historia de la química se ha centrado en el desarrollo progresivo de las teorías. Este enfoque no reconoce el papel de actores significativos en el desarrollo de la ciencia, pasando por alto las contribuciones de médicos y farmacéuticos. No destaca asimismo la importancia de los movimientos institucionales y disciplinares, y deja de lado innovaciones prácticas de importancia particular en una ciencia experimental como es la química

"Something that usually passes unnoticed is that the historical figures who have come to dominate the history of chemistry were quite untypical of practicing chemists between the mid-seventeenth and the early nineteenth century. The majority of those engaged with chemistry were physicians or pharmacists, who had a direct professional interest in the medical uses of chemistry....

In general, the scientists who have come to dominate the history of chemistry are those who have been seen to devise progressive chemical theories. Nevertheless, the search for novel theories as the only proper subject for the history of science has at least two detrimental side-effects. First, the focus on such scientists and their work obscures other scientists who, often due to the pressure of their professional commitments, put less energy into formulating these theoretical perspectives, but were nevertheless significant players in the development of science. Second, tracing the filiation of theories ignores the importance of institutional and disciplinary shifts, and more importantly it leaves aside practical innovations particularly important in an experimentally based science like chemistry".

Este hecho ha sido puesto de manifiesto recientemente por Bertomeu (2011), en el caso de la España del Siglo XVIII

"La química del siglo XVIII fue desarrollada en España por médicos y farmacéuticos que se interesaron por temas tales como las afinidades químicas, la química de las sales o el análisis inmediato, sin necesidad de

sujetar estos programas de investigación a marcos teóricos que resulten actualmente familiares”.

Para Planchon (1897):

“De tous temps, la Chimie et la Pharmacie ont en les rapports les plus intimes...”.

Para Klein (2004)

“the connection between chemistry and pharmacy went back to medieval times”

La palabra «apothicaire» o «boticario» aparece por primera vez en los Reglamentos sobre las Artes y Oficios de París, redactados en el siglo XIII, conocidos bajo el nombre de Libro de los Oficios de Etienne Boileau (Asuero, 2009). Algo especial debe de tener una profesión que se ha sostenido y ha sabido mantener su prestigio duradero a lo largo de los tiempos. La Farmacia fue distinguida por Felipe IV como arte científica igual a la Medicina, y el Real Colegio de Boticarios de Madrid, destinado al «cultivo y adelantamiento de la Farmacia, Química, Botánica e Historia Natural», fue creado por Pragmática de Felipe V en 1737, dando origen primero a la Facultad de Farmacia de Madrid, y más adelante, en 1934, a la Real Academia Nacional de Farmacia (Asuero, 2011, 2015).

En 1666, Jean-Baptiste Colbert (1619-1683), ministro de Luis XIV, crea la “Royal Académie des Sciences” que, entre sus 21 miembros, cuenta con dos químicos: Claude Bourdelin (1621-1699), farmacéutico, y Sameul Cottureau du Clos (? – 1715), médico del Rey. Trece boticarios fueron miembros (Dorveaux, 1936, 1933, 1929, 1918) de la Academia Real de Ciencias (Tabla 2), en su primera andadura (1666-1792).

La Química se establece oficialmente como materia en la Academia de Ciencias de París en 1699 (junto a la geometría, astronomía, mecánica, anatomía y botánica). Luis Bernard le Bouien de Fontenelle (1657-1757), Secretario Perpetuo (Bensaude-Vincent, 2014, 1997), justifica el patronazgo real en base a la utilidad de la ciencia punto de vista que contribuyó indirectamente al prestigio de la química francesa del siglo XVIII.

La formación de la mayor parte de los historiadores de la química previos a la primera mitad del siglo XX era científica, e.g. químicos (Thomas Thompson, Albert Ladenburg, Ernst von Meyer, Pattison Muir, Wilhelm Ostwad, Ida Freund, Forris Jewett Moore, Thomas Edward Thorpe, Henry Marshall Leicester, Georg Lockeman, James Ridding Partington, Aaron John Ihde). Las ideas químicas se trataban en general como entidades incorpóreas operando libres de toda consideración social o cultural. La farmacia, ha sido uno de los aspectos olvidados de la química, en especial en la historiografía francesa, omitiéndose la importante contribución de boticarios y médicos formados químicamente (Eddy et al., 2014; Esteva de Sagrera, 2004; Puerto Sarmiento, 1997; Simon, 2014, 2008).

TABLA 2. Boticarios miembros de la Royal Académie des Sciences de Paris (*)

Miembro Elegido	Año
Claude Bouterlin	1666
Moyse Charas	1692
Simon Boulduc	1694
Gilles-François Boulduc	
Etienne-François Geoffroy	
Nicolas Lemery	1699
Claude-Joseph Geoffroy	1707
Guillaume François Rouelle	1744
Claude-François Geoffroy	1752
Louis Claude Cadet de Gassicourt	1770
Antoine Baumé	1772
Bertrand Pelletier	1792

* (Dorveaux, 1929, p 290)

La química, sobre la premisa de sus operaciones constitutivas, se considera una ciencia experimental, constituyendo la enseñanza de los farmacéuticos y médicos, la motivación primaria para la creación de cursos públicos y privados. Un dúo, médico y farmacéutico, imparten la docencia, ya que a los primeros no se les permitía realizar las experiencias. El boticario Guillermo François Rouelle (1703-1770) imparte un curso en el “Jardin du Roy” desde 1742 a 1764 (Dorveaux, 1933; Jacques, 1985; Kauffman, 1996; Lemai, 1949), a una amplia audiencia, contándose entre sus alumnos filósofos tales como Rousseau, Diderot, Turgot (economista), Condorcet, y figuras señeras de la química académica, tales como Lavoisier, Desmarret, Macquer, Venel, D’Arcet y Bayen. Rouelle es quizás uno de los primeros químicos que dedica sus esfuerzos al análisis, que como se practicaba entonces (Roth, 1988), consistía, de acuerdo con la etimología de la palabra, en descomponer sustancias complejas en sus componentes puros, que eran identificados principalmente por su origen y modo de preparación

“La chimie ne cherche pas de vains raisonnements, elle cherche des faits. Lui demandet-on par exemple ce que c’est que le cinabre elle répond que c’est un composé de soufre et de mercure, et pour le prouver, elle en retire les deux substances et les fait voir séparées. Elle fait plus, avec du soufre et au mercure, elle compose un véritable cinabre (Cours de chimie, sans lieu ni date, Paris c.a. 1750-1760)”

Rouelle “démonstrateur” de química de 1742 a 1768 es sin duda uno de los mejores profesores del siglo XVIII, y contribuyó notablemente a la popularización de la química en Francia. Los contenidos de sus cursos nos son conocidos por los manuscritos de sus alumnos, que como nos comenta Hoeffer (1869, p. 381) sentían por el Maestro verdadera veneración

“Rouelle a puissamment contribué aux progrès de la chimie, moins par ses écrits, que sont peu nombreux, que par ses cours publics, qui étaient suivis avec un empressement et une curiosité extraordinaires. Les paroles du maître étaient recueillies comme des oracles par ses élèves ; et il n’est pas rare de rencontrer encore aujourd’hui de ces cahiers manuscrits, rédigés, il y a cent ans, avec un soin infini. C’est là un spectacle presque unique dans les annales de la science. Rouelle est, sans contredit, un de ceux qui ont le mieux réussi à populariser la chimie en France, et il faut revendiquer pour lui une part glorieuse dans cette grande révolution scientifique dont Lavoisier est le chef.”

Una de las sentencias favoritas de Rouelle era la de “Nihil est in intellectu quod prius non fuerit in sensu” (no hay nada en el entendimiento que no haya estado antes en los sentidos) (Schulliam, 1970). Rouelle es partidario de la concepción química de la galénica, incidiendo en este sentido, en la importancia del análisis

“On distingue mal à propos la pharmacie en Galénique et Chimique. Sans cette dernière, l’autre ne fait que des combinaisons à l’aventure et des mélanges qui loin d’arriver au but qu’on se propose, sont souvent très funestes. C’est la chimie qui pose les fondements de toute bonne pharmacie. C’est de la connaissance exacte de l’analyse que se déduisent les principes (G.F. Rouelle, Cours de Pharmacie, manuscrit en 1, volume in 40, p. 4)”

http://historyofscience.free.fr/Comite-Lavoisier/f_chap2_lavoisier.html

Los farmacéuticos contextualizan y comunican el conocimiento químico de aquella época, reflejando este proceder la presencia continuada de la farmacia en la química. Antoine Baumé (1728-1804), farmacéutico cualificado, sirve durante una década como experimentador de Pierre-Joseph Macquer (1718-1784), médico, en sus cursos de química parisinos (Simon, 2014). Estos cursos constituyeron la fuente de la “Chimie expérimentale et raisonnée”, de Baumé (1773). En 1772, Baumé entra a formar parte de la sección de química de la “Académie Royale”. Uno de los pocos farmacéuticos en alcanzar este reconocimiento oficial cumbre en Francia, sustituye a Lavoisier como miembro “adjoint” (adjunto) cuando éste se promociona a “associé” (correspondiente), y luego a correspondiente cuando Lavoisier accede a “pensionnaire” (numerario) (Simon, 2014).

Tras la supresión en agosto de 1793 de las Academias existentes en Francia, motivada por la Revolución, se crea en 1795 el Instituto Nacional de Academias. La sección de Química de la nueva Academia de Ciencias se separa de la de Física (ligada al grupo de las Matemáticas y Astronomía) y se incluye como ciencia natural, a pesar de que una parte de la revolución química de Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) se había construido sobre la base de asimilar la Química (Bensaude-Vincent, 1993; Bertomeu-Sanchez y García Bermar, 2006) a una ciencia física. Esta medida, en la práctica, contribuyó a incrementar la importancia de la Química, que se convierte en una ciencia líder en la segunda división, en vez de permanecer como secundaria en la primera. Más adelante el gran desarrollo que experimentan ambas y sus interrelaciones mutuas, justifican una única división.

Los dos primeros químicos nombrados por el “Directory”, en 1795, fueron Louis-Bernard Guyton de Morveau (1737-1816) y Claude Louis Berthollet (1748-1822), que procedieron a nombrar como tercero a su colega Antoine-François de Fourcroy (1755-1809). Guyton de Morveau, Berthollet y Fourcroy habían introducido junto con Lavoisier el nuevo método de nomenclatura química (de Morveau et al., 1787; García Belmar y Bertomeu Sánchez, 1999), un par de años antes de que el propio Lavoisier (1789) publicara su tratado elemental de química. Aunque pueda dar la impresión que la causa de los primeros nombramientos radicaba en ser Guyton (Granville, 1817; Plan, 2004; Thomson, 1813) y Berthollet (Bouvet, 1947; Colquhoun, 1825; Cuvier, 1824; Saudon-Goupil, 1977; Wisniak, 2008) representantes de la nueva química, sus nombres en aquellos momentos estaban más asociados con la pólvora y el salitre. Jean-Antoine Chaptal (1756-1832) (Wisniak, 2003) residía entonces fuera de París, y a su regreso ocupará una vacante en 1798. Hay que resaltar el hecho de que en la primera elección llevada a cabo en 1797 los tres puestos restantes (Crosland, 2002, p. 149) (por estatutos correspondían seis miembros a la Sección de Química), fueron ganados por tres farmacéuticos: Pierre Bayen (1725-1798), Bertrand Pelletier (1761-1797) y Louis Nicolas Vauquelin (1763-1829).

Bayen había sido farmacéutico militar durante 30 años (Cap, 1865; Michaud, 1854; Neave, 1951; Parmentier, 1798), y fue nombrado por razones de antigüedad. Bayen había llevado a cabo la investigación sobre el óxido de mercurio aunque no llegó a vislumbrar lo que el genio de Lavoisier sí hizo. Pelletier, académico a los 30 años, había aprendido la Farmacia con su padre; y llega a ser propietario de una oficina en la calle Jacob en París (que había pertenecido a la viuda de Rouelle) (Dourveaux, 1937; Sturdy, 1995, p. 112). Pelletier era un protegido de Jean D’Arcet, profesor de química del colegio de Francia, y de Bayen. Louis Nicolas Vauquelin (1763-1829), Fig. 17, Director de la Escuela de Farmacia en 1803 (Anon, 1861; Chevalier, 1850; Couvier, 1831; Dourveaux, 1932; Quernel, 1994; Pariset, 1833; Wisniak, 2003), era un protegido de Fourcroy y también un converso tardío a la química de Lavoisier. A la muerte de Pelletier, otro farmacéutico Nicolas Deyeux (1745-1837) ocupó su puesto. Deyeux fue primer farmacéutico de Napoleón (Lafont, 2007; Guitard, 1933), y suplente de la cátedra de química médica de Fourcroy. Antoine Baumé (1728-1804), partidario de la teoría del flogisto, que había sido un miembro senior en la antigua Real Academia de Ciencias (Crosland, 2002; Dourveaux, 1918, 1936; Kremers y Urdang, 1951, p. 529) fue reducido a miembro correspondiente en la nueva.

Baumé (Lafont, 2007, pp 55-57), Fig. 18, aprendiz de farmacia en Compiègne, llega a París en 1745 como alumno de Claude-Joseph Geoffroy (1685-1752), miembro de la Academia de Ciencias (y de la Royal Society de Londres). Maestro boticario en 1752, abre una farmacia de San Denis. Al año siguiente se instala en la calle Coquillière donde abre una farmacia, una droguería y una fábrica de productos químicos, aunque prosigue con la impartición de sus cursos. Vende todo al boticario Fourcroy en 1780, se retira, adquiere una casa de campos en Ternes y se casa a los 53 años. En 1787 es nombrado profesor adjunto de química del Colegio de Farmacia. Su matrimonio presenta problemas y la revolución lo lleva a la ruina, trabajando a partir de 1800 en la farmacia de su hijo.



FIG. 17. Estatua de Louis Nicolas Vauquelin (1763-1829) en la Facultad de Farmacia de París (bronce por Pierre Hébert, 1866; fotografía de Enguerrant)

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Statue_de_Vauquelin_à_la_faculté_de_pharmacie_à_Paris.jpg



FIG. 18. Antoine Baumé (1728-1804), Maestro Boticario de París, Demostrador de química y de la Real Academia de Ciencias. En la obra “Chymie Expérimentale et Raisonnée”, Tome Premier, Chez P. Franc Didot: Paris, 1773.

La elección de tantos farmacéuticos no era una mera coincidencia, sino un reflejo del elevado nivel científico (Crosland, 2002, p. 150) que ostentaba la farmacia en el Antiguo Régimen. Ese elevado estándar de competencia científica va a ser una característica distintiva de la mejor enseñanza farmacéutica del siglo XIX. Esto a diferencia de los boticarios británicos, que adoptaron ya la línea de “shop-keepers” o la de médicos prácticos. La presencia de la farmacia en la Academia, apoyada fuertemente por Fourcroy (Bouvet, 1947; Kersaint, 1967; Smeaton, 1962; Thomson, 1813; Viel, 2003; Wisniak, 2005), hijo del boticario del Duque de Orleans (Viel, 2003), profesor de química en el Jardín del Rey, no era solo una cuestión de talento, sino reflejo de su tradición en química durante los siglos XVII XVIII.

Durante la primera mitad del siglo XIX existe una gran representación de los farmacéuticos o primeros farmacéuticos en la sección de Química; por ejemplo Proust (Fournier, 1999; Wisniak, 2012) es elegido en 1816 (a iniciativa de Berthollet), Serullas en 1829, Robiquet (Wisniak, 2013) en 1833, y Balard, en 1844 (Wisniak, 2004). Se debe resaltar que estos hombres fueron elegidos “a pesar” de su “background” farmacéutico, antes que debido a él. La Sección de Química era una de las más difíciles de entrar, dado el elevado número de químicos bien cualificados (Crosland, 2002, p. 131). Proust tenía granjeada una amplia reputación en el campo de la química. Serullas y Robiquet habían derivado desde el campo de la farmacia a la química orgánica. Balard tenía en su haber el trabajo sobre el bromo.

Bromo, cloro y yodo, son elementos universalmente repartidos. El bromo se encuentra en algunas minas de plata, en plantas y animales marinos, en las aguas del Mar Muerto, y en numerosas aguas minerales cuya presencia explica sus propiedades curativas. El elemento es descubierto en 1826 por Antoine-Jerome Balard, un joven estudiante de Farmacia de 25 años, en la Facultad de Ciencias de Montpellier.

Antoine-Jerôme Balard (1802-1870), procedente de una familia vinatera modesta de Languedoc, observa cuando investiga el contenido de iodo en salmueras y algas (Asuero, 2008), que al tratar una disolución de cenizas de Mucus, con cloro acuoso y almidón, se presentan dos zonas, una inferior de color azul, y otra superior de un intenso color amarillo naranja. Aparece la misma coloración al tratar aguas de marisma con cloro acuoso, siendo el matiz más intenso cuanto más concentrada es la salmuera. La aparición del color se acompaña siempre de un olor especial.

Balard procede a separar la fuente del color (Trifonov y Trifonov, 1999; pp 107-109; Weeks, 1956, pp 747-755), y obtiene por destilación y secado de este fluido amarillo, una sustancia líquida de un bello color oscuro, fuertemente maloliente, estudiando sus propiedades, con la convicción de haber descubierto un nuevo elemento. Aconsejado por su mentor, Joseph Anglada, lo denomina muride (del latín muria, salmuera; en griego, almuris, almuridos) dada su procedencia. El hecho de ser el segundo elemento

químico a temperatura ambiente, aunque no metálico como el mercurio, añadía un interés adicional a su descubrimiento.

Balard presenta sus resultados a la Academia de Ciencias en una memoria que lleva por título “Sobre una sustancia particular contenido en el agua de mar” (Balard, 1826; Damiens, 1938; Revue d’histoire de la pharmacie, 1977, pp 1-96; Vauquelin et al., 1826), y que se publica en 1826, en los Anales de Chimie et de Physique. Dumas, secretario perpetuo de la Academia, hace hincapié (Dumas, 1879) en que el nuevo elemento es descubierto en provincias por un joven estudiante de Farmacia, no por azar, sino como fruto legítimo de una investigación científica. La memoria de Balard sobre el bromo consta de 13 partes, en las que realiza un estudio físico-químico del elemento, del ácido hidromurítico, de sus sales y de variadas reacciones. Gay Lussac sugiere cambiar el término “muride” por bromo (del griego bromos, hediondo), con objeto de evitar confusiones. El trabajo concluía indicando que se había identificado bromo en agua de mar y de salinas, plantas y animales marinos y aguas minerales procedentes de los Pirineos, e iba seguido por el informe de un Comité (Vauquelin, Thenard y Gay Lussac) nombrado por la Academia de Ciencias para verificar el descubrimiento de una sustancia similar al yodo y al cloro.

Dumas (1879) afirma cuando pronuncia el elogio de Balard

“La découverte du brome constitue le point de partage entre deux époques de l’histoire de la chimie. Avant qu’il eût signalé, les éléments étaient considérés comme indépendants les uns des autres ; c’est surtout depuis qu’il est connu, qu’on a vu, sans incertitude, qu’ils se rangeaient par familles naturelles, et que, lorsque celles-ci étaient incomplètes encore, on pouvait, non-seulement prévoir la découverte de l’élément ignoré dont la place restait inoccupée, mais en prédire toutes les qualités.”

Balard, en el lecho de muerte le comenta a Dumas (1879)

«N’oubliez pas que j’ai été élève en pharmacie »

y Dumas concluye su elogio elevando a Balard a la categoría de esos sabios ilustres, que como él, han recordado siempre sus orígenes

“Les élèves qui vont en suivre les tours associeront le nom de Balard à ceux de Scheele et de Davy, rivaux de gloire de Lavoiser, à ceux de Vauquelin, de Pelletier, de Robiquet, de Sérullas, de Pelouze, de Claude Bernard, nos anciens confrères ; et, fiers de ces maîtres illustres, qui, comme lui, se souvinrent toujours de leur origine, ils se montreront fidèles, dans l’intérêt de la patrie, à leurs nobles traditions de travail, de persévérance et de génie.”

DE LOS ALCALIS DEL COMERCIO Y DEL BLANQUEO DE FIBRAS TEXTILES

La industria de los álcalis y del blanqueo (Asuero, 2008; Swain, 2000; Campbell, 1978), el estudio de las aguas minerales y de la pólvora (Lenoir, 1922), sirven de base a los primeros procedimientos volumétricos, destacando de forma especial en este contexto la figura de Descroizilles (Simon, 1921).

Tras la muerte de Pierre-Joseph Macquer (Wisniak, 2008) en 1784, Berthollet es nombrado inspector de trabajos de teñido y director de la Manufactura Nacional de los Gobelinos (Baldwin, 1927). Berthollet, doctor en medicina por Turín en 1770, y por París, en 1779, médico del duque de Orleans, fue miembro libre asociado de la “Société Libre de Pharmaciens de Paris” (Bouvet, 1947, p. 147), al igual que Fourcroy. Macquer había sucedido a Jean Hellot en ese puesto, desde donde se supervisaba no solo los tintes y materias colorantes, sino también los productos químicos y materias manufacturadas. El propósito era principalmente económico, reducir las importaciones: el cristal se traía de Bohemia o Inglaterra, el acero de Alemania o Inglaterra, el amonio de Egipto, la sosa de Alicante, y el albayalde (carbonato básico de plomo) de Holanda.

Macquer estableció una relación estrecha con los artesanos y empresarios con el fin de mejorar los procesos, hecho que pone de manifiesto el entrecruzamiento de las culturas relacionadas con la química, que requiere no solo una comprensión práctica de saber hacer (know-how) y teórica, sino también un estrecho contacto (Leman, 2014) con el mundo industrial y comercial. La colaboración con Baumé prosigue en Sèvres en la fabricación de porcelana (Leman, 2014; Wisniak, 2004) y en la redacción del “*Dictionnaire portatif des Arts et Métiers*” publicado en 1766, en el que Baumé escribe muchos artículos.

La contribución más importante por parte de Berthollet en esta posición es el descubrimiento de las propiedades blanqueadoras del cloro (Berthollet 1789), basado en la observación de Scheele, en 1774, de que éste decolora la materia vegetal

“M. Scheele fit connoître en 1774 la propriété qu'a la manganèse de changer l'acide marin ordinaire en acide marin déphlogistiqué ; il regarde la manganèse comme une substance très-avide de phlogistique , & il pense quelle enlève ce principe à l'acide marin, qui se réduit alors en un gaz jaunâtre qui s'unit difficilement à l'eau, & qui dissout tous les métaux, sans excepter l'or & le mercure; il croit que cet acide est beaucoup plus efficace sous la forme de gaz, que lorsqu'il est uni à l'eau; il prescrit donc de le recueillir dans des vases cylindriques adaptés successivement au bec de la cornue, & bouchés ensuite avec soin. Selon lui, cet acide dissout les terres & les alkalis, & forme avec ces substances, ainsi qu'avec toutes les substances métalliques, des sels semblables à ceux que forme l'acide marin...” (Berthollet, 1785, p. 321)

“L'acide marin déphlogistiqué que j'ai principalement examiné dans l'état de liqueur, a une saveur austère & qui ne ressemble pas" à celle des

acides. MM. Scheele & Bergman ont observé qu'il blanchissoit les couleurs végétales : il produit cet effet que j'analyserai plus bas, fans les faire passer par le rouge à la manière des acides..." (Berthollet, 1785, p. 322)

L'on doit non-seulement à Schéele la découverte de l'acide muriatique oxygéné, mais encore celle des effets qu'il produit sur les parties colorantes des végétaux... « Cest dans l'état élastique (dir ce grand chimiste) que se découvrent le mieux les qualités de cet air (gaz acide muriatique oxygéné). ...

Le papier bleu de tournesol est devenu presque blanc ; toutes les fleurs rouges, bleues et jaunes, même les plantes vertes ont jauni en peu de tems, et l'eau du ballon a été changée en un pur acide muriatique faible.

Les alkalis ni les acides n'ont pu rétablir les couleurs des fleurs et des plantes...." (Berthollet, 1795, pp 3-4)

Berthollet muestra que los álcalis fijos ayudan a esta acción, atribuida al oxígeno que supuestamente contiene el gas

"L'acide muriatique oxygéné doit donc la propriété de détruire des couleurs à l'oxygène, qui non seulement s'y trouve combiné abondamment, mais encore qui tient très-peu, et qui passe facilement en combinaison avec les substances qui ont quelque affinité avec lui"

Henry (1800, p. 188) insiste en el reto que supone el estudio de la constitución del ácido clorhídrico (y otros ácidos), con objeto de completar la teoría de la formación de los ácidos, uno de los capítulos más importantes del nuevo sistema químico

"Modern chemistry, notwithstanding its rapid advancement during the few last years, still presents to its cultivators several interesting objects, both of analytic and synthetic inquiry. Among the former, the decomposition of the muriatic and certain other acids, holds a distinguished place: for our curiosity respecting the nature of these bodies, is strongly excited, by the influence which the discovery would have on the general doctrines of chemical science, as well as on the explanation of individual facts. The theory of the formation of acids, for example, one of the most important parts of the new system of chemistry, must be regarded as incomplete, and liable to subversion, till the individual acids now alluded to have been resolved into their constituent principles. To the best of my knowledge, however, we are not in possession of a single fact that gives the smallest insight into the constitution of the muriatic acid; and the attempts to effect its analysis, can only therefore directed by the analogy of the decomposition of other bodies, which, from similarity of character, are arranged in the same class..."

Guyton de Morveau lo expresa con otras palabras "Tenir la définition des acides, c'est tenir la clé de la Chymie", 1786 (Chatten, 1996)

R. 180634

ELEMENTOS 27940
DEL ARTE DE TEÑIR

ESCRITOS EN FRANCÉS

Claude

POR MONSIEUR BERTHOLLET,

DOCTOR EN MEDICINA DE LAS FACULTADES DE
PARIS Y TURIN, É INDIVIDUO DE LAS ACADE-
MIAS DE LAS CIENCIAS DE PARIS, LONDRES,
TURIN, HARLEM Y MANCHESTER.

TRADUCIDOS AL CASTELLANO CON ADICIONES

POR D. DOMINGO GARCIA FERNANDEZ,
COMISIONADO POR S. M. PARA LA INSPECCION
DE LA MONEDA, DE LA REAL ACADEMIA DE
MEDICINA DE MADRID EN LA CLASE DE LAS
CIENCIAS NATURALES, &c.

TOMO I.

DE ÓRDEN SUPERIOR.

MADRID, EN LA IMPRENTA REAL,

AÑO DE 1795.

Digitized by Google

Fig. 19. Portada de la traducción española de "Éléments de l'art de la teinture", Chez Firmin Didot: Paris, 1791, 1804, llevada a cabo por Domingo García Fernández.

ARTE DEL BLANQUEO

POR MEDIO

DEL ÁCIDO MURIÁTICO OXIGENADO

POR EL DOCTOR BERTHOLLET,
del Instituto nacional de las Ciencias y Artes de Francia,
Administrador de la Moneda, é Individuo de varias
Academias de Europa.

Y

DESCRIPCION Y USOS

DE UN INSTRUMENTO DE PRUEBA

PARA EL ÁCIDO MURIÁTICO OXIGENADO,

AÑIL Y ÓXIDO DE MANGANESO;

Con observaciones acerca de grabar este instrumento
y demas utensilios de cristal por medio
del ácido fluórico.

Por el C. Decroizilles, Director de una fábrica de blanquear
hilos, lienzos y telas de algodón establecida
en Ruan.

OBRA TRADUCIDA DEL FRANCES AL CASTELLANO
por Don Domingo García Fernandez, comisionado por S. M.
para la Inspeccion de la Moneda, &c.

DE ÓRDEN SUPERIOR.

MADRID EN LA IMPRENTA REAL.

AÑO DE 1796.



Digitized by Google

Fig. 20. Portada de la traducción española de "Description de l'art du blanchiment par l'acide muriatique oxigéné", Chez Firmin Didot: Paris, 1791, 1804, llevada a cabo por Domingo García Fernández.

R. 293.488
ELEMENTOS DE FARMACIA,
TEÓRICA Y PRÁCTICA.

61
«17»
B 291

Contienen todas las operaciones fundamentales de esta Facultad con su definicion y una explicacion de estas operaciones por los Principios de la Chímica.

Modo de bien elegir, preparar y mezclar los Medicamentos con observaciones y reflexiones sobre cada método.

Los medios de conocer los Medicamentos falsificados y alterados.

Las Recetas de los remedios nuevamente puestos en uso.

Los Principios fundamentales de muchas Artes dependientes de la Farmacia, como el Arte de Confitero, Destilador de Aguas de olor, Aguardientes y Rosolis, &c.

Con la exposicion de las Virtudes y Dosis de los Medicamentos á continuacion de cada Artículo.

OBRA ESCRITA EN FRANCES

POR M. BAUMÉ PROFESOR DE FARMACIA,
de la Academia de las Ciencias de París, de la de
Medicina de Madrid, &c. &c.

TRADUCIDA AL CASTELLANO DE LA ULTIMA EDICION CON NOTAS.

POR D. DOMINGO GARCIA-FERNANDEZ
*Comisionado por S. M. para la Inspeccion de la Moneda, Sócio de la Real Academia Médica de Madrid
en la clase de las Ciencias Naturales, &c.*

TOMO PRIMERO.



CON LAS LICENCIAS NECESARIAS.

MADRID EN LA IMPRENTA REAL.

AÑO DE 1793.

Se hallará en la Librería de Gomez, calle de las Carretas.

Digitized by Google

Fig. 21. Portada de la traducción española de "Éléments de Pharmacie Théorique et Pratique", Paris, 1762, llevada a cabo por Domingo García Fernández.

DESCRIPTION

*De Blanchiment des Toiles et des Fils
par l'acide muriatique oxigéné, et de
quelques autres Propriétés de cette
Liquueur relatives aux Arts;*

Par M. BERTHOLLET.

L'on doit non-seulement à Schéele la découverte de l'acide muriatique oxigéné, mais encore celle des effets qu'il produit sur les parties colorantes des végétaux. « C'est dans » l'état élastique (dit ce grand chimiste) que » se découvrent le mieux les qualités de cet » air (gaz acide muriatique oxigéné). On met » au bain de sable une cornue de verre dans » laquelle on a versé de l'acide muriatique sur » la manganèse ; on y adapte de petits ballons » de la contenance d'environ 12 onces d'eau , » dans lesquels on met à peu près 2 gros d'eau , » sans autre lut qu'une bande de papier gris » au col de la cornue. Au bout d'un quart- » d'heure on apperçoit l'air jaune dans ce bal- » lon , qu'on enlève. Si le papier a été bien » posé, l'air sort avec force ; on ferme aussitôt

K 4

FIG. 22. Trabajo de Claude-Louis Berthollet (1748-1822) sobre el blanqueo de telas y de hilos con cloro, y algunas propiedades del mismo (Ann. Chim. 1789, 2, 151-190)

En las Figs. 19 y 20 se muestran las portadas de las traducciones al español de los “Éléments de l’art de la teinture” (Berthollet, 1795) y “Description de l’art du blanchiment par l’acide muriatique oxigéné” (Berthollet, 1796), llevadas a cabo por Domingo García Fernández (1759-1829) como se ha indicado en el Capítulo I (p. 67), que traduce asimismo los “Éléments de Pharmacie Théorique et Pratique” (Baumé, 1762-1769), obra cumbre de Antoine Baumé (Fig. 21), cuya traducción inicia en 1783 y concluye diez años más tarde

“...Me propuse pues la Traducción de los Elementos de Farmacia de Baumé, y desde luego el en el mismo año de 1783 traduxe una buena parte de ellos; pero no me ha sido posible concluir esta obra hasta estos últimos tiempos, por haberme obligado á interrumpirla muchas veces las ocupaciones de mi destino principal”

“Elementos del arte de teñir” incluye al final una nueva traducción del diccionario de la nomenclatura química de Lavoisier, y “El arte del blanqueo”, la descripción y usos de un instrumento de prueba de Descroizilles. En la Fig. 22 se muestra la primera página del trabajo sobre blanqueo de telas y de hilos con ayuda del ácido muriático oxigenado (cloro), publicado por Berthollet (1789) en los Annales de Chimie. Domingo García Fernández (1759-1829) completa sus estudios en el Colegio de Farmacia y en la Facultad de Medicina de París a principios de la década de 1780. Vuelve a Francia becado por el gobierno de España, y después, ya empleado de la Junta General de Comercio y Moneda.

François-René Curaudau (1765-1813), un farmacéutico no muy conocido (Viel, 2000) lee el 5 de Marzo de 1810 una memoria titulada “*Considérations générales sur les propriétés du gaz muriatique oxygène suivies d’expériences qui prouvent que ce gaz ne contient pas d’oxygène*”, un año después de que Gay Lussac y Thenard hayan afrontado y rechazado la hipótesis de su naturaleza elemental. Según la interpretación de Lavoisier, entonces en curso, las propiedades ácido-base son debidas a la presencia de oxígeno. A pesar de mostrar algunas anomalías (Chabot, 2000, p. 5), el gas oximuriático no deja de ser excepción a la regla para la comunidad científica. En este trabajo, para el cual utiliza por otra parte metales alcalinos que había obtenido en 1808 por reducción de la sosa o la potasa por el carbón, Curaudau afirma (Lemai, 1995, p. 82)

- 1º) que le gaz muriatique oxygène sec ne contient pas d’oxygène
- 2º) que les phénomènes d’oxydation attribués à ce gaz ne sont dus qu’à l’eau qu’il peut contenir
- 3º) que, lorsqu’il est bien desséché, il ne peut oxygéner les corps avec lesquels on le met en contact, tandis que lorsqu’il est combiné avec l’eau, il agit comme corps oxydant
- 4º) que l’acide muriatique n’est qu’une combinaison du radical muriatique avec hydrogène
- 5º) que tous les muriates métalliques ne sont pas des sels formés par la combinaison de l’acide muriatique avec les métaux, mais bien plutôt des muriures, c’est-à-dire des combinaisons du radical muriatique avec les métaux.

MÉMOIRE

POUR FAIRE SUITE A CELUI AYANT POUR TITRE,
CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES PROPRIÉTÉS DU GAZ MURIATIQUE OXIGÉNÉ;

PAR F. R. CURAUDAU, Professeur de Chimie applicable aux Arts, et Membre de plusieurs Sociétés savantes.

Le premier Mémoire a été lu à l'Institut le 5 mars 1810, et celui-ci, le 8 juillet 1811.

DANS le Mémoire que j'ai eu l'honneur de communiquer à l'Institut sur les propriétés du gaz muriatique oxigéné (1), j'ai fait connoître plusieurs expériences dont j'ai tiré la conséquence que le gaz muriatique oxigéné ne contient pas d'oxigène, mais qu'il est seulement une déshydrogénation de l'acide muriatique.

Le but que je me propose dans ce second Mémoire, c'est de donner le détail de différentes expériences que j'ai faites dans l'intention de confirmer par de nouveaux faits les conséquences que j'ai tirées de mes premières expériences.

Comme dans le premier Mémoire je me prononce fortement contre l'hypothèse de l'eau combinée qu'on admet dans le gaz acide muriatique, et que d'ailleurs cette hypothèse est la seule à la faveur de laquelle on auroit pu attaquer mes expériences, il m'importoit, sous ce rapport, de prouver sans équivoque, que le gaz acide muriatique, lorsqu'il a été desséché par les moyens

(1) Ce Mémoire, suivi du Rapport de l'Institut avec des Notes de l'auteur, se vend chez Colas, rue du Vieux-Colombier, à Paris.

FIG. 23. Primera página de la memoria de François-René Curaudau (1765-1813) sobre la naturaleza elemental del cloro, publicada en el "Journal de physique, de chimie, et d'histoire naturelle"

Sus investigaciones son examinadas por cuatro de los miembros de la sección de química: Deyeyz, Vauquelin, Guyton y Chaptal, que en su informe de 18 de junio de 1810 rechazan la publicación del trabajo (de forma poco cortés). Curaudau imprime entonces su memoria y el informe de los comisario en un folleto, (à l’Imprimerie Colas, rue du Vieux-Colombier, 1810). Ocho meses más tarde de haber presentado su memoria, el 15 de noviembre de 1810, Davy llega al mismo resultado, concluyendo sin duda que el gas ácido muriático se comporta como un cuerpo simple, bautizándolo como “chlorine”. Davy había ya adelantado su opinión en el mes de mayo, en el *Journal de physique, de chimie et d’histoire naturelle*, por lo que Curaudau indica en una nota en su folleto:

“J’ai déjà la satisfaction de voir que le célèbre Davy, sans pourtant connaître mon mémoire, vient de manifester une opinion qui appuie la mienne”

Curaudau (1811b) (Fig. 23) presenta nuevas investigaciones sobre el gas oxymuriatique, planteando la reivindicación de prioridad. Gay Lussac y Thenard acababan de presentar un extenso trabajo de “Recherches physico-chimiques” en el cual dedicaban unas 50 páginas al “gas oxymuriatique”, analizando a fondo el trabajo de Davy. En una corta nota negaban todo valor a las investigaciones de Curaudau, que por tanto venía a reclamar justicia. Curaudau (1811a) remite una carta a Delaméthiere, editor del “*Journal de physique, de chimie et d’histoire naturelle*” (a la que sigue en el mismo número en trabajo seminal de Avogadro). Un nuevo informe firmado por Berhollet, Vauquelin y Chaptal rechaza las pretensiones de Curaudau sobre la paternidad de la hipótesis del cloro elemental, así como sus pruebas experimentales antiguas y nuevas. Chabot (2000, p. 179) escribe sobre esto

“L’argument, d’autorité, s’appuie sur des résultats établis par des chimistes aux allégeances théoriques différentes. Le rapport cite ainsi contre les assertions de Curaudau les analyses de Chenevix, un des rares opposants à la théorie des acides de Lavoisier, mais aussi celles de Davy, partisan de la nature élémentaire du gaz oxymuriatique, enfin celles de Berzelius, fidele quant à lui à la nature oxygénée des acides. L’incompatibilité des faits allégués para Curaudau avec ces travaux, issus d’horizons de recherche parfois opposes, justifie aux yeux de la commission leur révocation en doute. L’argument recoupe au fond l’exigence de reproductibilité, car parvenir à répéter ou à faire répéter des expériences hors de leur contexte original, les multiplier, les varier et les articuler sur des faits reconnus est encore le meilleur moyen d’asseoir une interprétation hétérodoxe auprès d’une communauté savante sceptique car acquise à une tradition théorique éprouvée...”

Como sea, Davy aporta en 1810 pruebas convincentes de la naturaleza elemental (Asuero, 2008b; Damiens, 1938) del cloro, que Berthollet, Thenard, Berzelius se negaban en principio a aceptar. Berthollet confesó su error el 10 de abril de 1816 ante la “Société d’Arcueil” (Lemay, 1955, p. 82). Las disoluciones alcalinas de cloro más fáciles de manejar que el gas o sus disoluciones acuosas, comienzan a producirse en la factoría de Javelle, cerca de París, bajo el nombre de agua de Javel (Baldwin, 1927; Lemai, 1933).

Berthollet, Fig. 24), utiliza el mismo lenguaje retórico que Home, al que cita, para hacer valer la química y reforzar su imagen pública

“En estos ultimos tiempos la Quimica ha hecho tantos progresos, que muchas artes se han acogido á sus banderas, y su conocimiento es de la mayor utilidad á los sujetos que las practican; pero para el del blanqueo se necesita indispensablemente a un Artista á quien no sea desconocida esta Ciencia” (Berthollet, 1796, pp 1-2)

“A los artistas presento los principios de Chímica que deben servirles para explicar los fenómenos del Arte de teñir, ó por mejor decir, he procurado darles á entender quan importante les es el conocimiento de las nociones de la Chímica: he fixado su atención en objetos que tienen conexiones inmediatas con su arte: les he trazado un bosquejo de las operaciones que se emplean en las preparaciones de las sustancias de que hacen uso, á fin de obligarlos a ponerse en estado de executar por si mismos aquellos de que necesiten, siempre que lo hallen ventajoso, y darles una nocion exacta de la naturaleza y propiedades de estas sustancias...” (Berthollet, 1795, p. XLVII)

© Académie nationale
de médecine



Claude Louis Berthollet,

né à Talloire, en 1748; mort à Arcueil, en 1822.

Sur l'Etat de Langlume.

COLLECTION MURARET

FIG. 24. Claude-Louis Berthollet (1748-1822). Gallica: Bibliothèque nationale de France; BIU Santé, Banque d'images et de portraits. Autor de la imagen: Langlumé. Técnica: Litografía.
<http://www.biusante.parisdescartes.fr/histoire/images/index.php?refphot=anmpx10x0235>

FRANÇOIS-ANTOINE-HENRI DESCROIZILLES Y LOUIS JOSEPH GAY-LUSSAC

François-Antoine-Henri Descroizilles (1751-1825), Figs. 25 a 27, farmacéutico en Dieppe, uno de los primeros discípulos del maestro boticario Hilario Martin Rouelle (hermano de Rouelle “el viejo” “Démonstrateur” del Rey en el Jardín de Plantas) comprueba que la concentración de hipoclorito es el factor más importante que controla el proceso de blanqueo, e idea un método volumétrico para su determinación por valoración con una disolución de índigo. La primera descripción de éste se encuentra en un trabajo de Berthollet (1789) publicado en los “Annales de Chimie”:

“...mais un habile chimiste de Rouen, M. Décroisille qui faisait aussi des épreuves...”

Descroizilles (1795) describe con detalle más tarde el procedimiento y los aparatos necesarios (i.e., la bureta, a la que denomina “bertholímetro”), y la determinación de diferentes clases de índigo, comparando asimismo la pureza de diferentes grados de dióxido de manganeso

“Llamo Bertholímetro, al Instrumento que he imaginado para medir la fuerza del ácido muriático oxigenado líquido. Empleándose ya mucho este agente químico para blanquear los lienzos y telas, y debiendo tener en lo sucesivo otras muchas aplicaciones útiles, era preciso darle una denominación que los operarios pudieran conservarla en la memoria y pronunciarla fácilmente. Esto habrá sido verosímilmente la causa por la que los dueños de la Fabrica de ácidos de Javelles, cerca de Paris, la habrán nombrado lexía de Jevalles. Sintiera yo que se propagase una denominación que pudiera hacer olvidar que al ciudadano Berthollet se debe la aplicación de este ácido al arte del blanqueo, tuve por conveniente darle el nombre de lejía de Bertholler...(Berthollet, 1974, Advertencia del traductor)”

El método de Descroizilles gana rápidamente popularidad en la industria del blanqueo dentro y fuera de Francia, modificado, ya que sus resultados varían ampliamente dependiendo de cuanto cloro e índigo se mezclan, lo que hace que pierda su vigencia con el tiempo. La primera década del siglo XIX marca un hito en el desarrollo de la volumetría. Los “Administrateurs-Généraux des Poutres et Salpêtres” dan a conocer en 1802 algunas observaciones acerca del ensayo de la potasa (Stephen, 1980). Descroizilles (1806) publica sus “Notices sur les Alcalis du Commerce” (remitido a la Academia de Rouen en verano de 1805 y donde describe un instrumento de medida que llama alcalímetro), que se traduce al inglés en el “Philosophical Magazine” (Descroizilles, 1807). La segunda parte ve la luz unos años después (Descroizilles, 1810). Las ediciones de “Notices sur l’alcali-mètre” (Fig. 27) se suceden: 1806, 1818, 1824, 1830 y 1840, las dos últimas publicadas a título póstumo y en las que se incluye la bureta con no menos de cuatro escalas correspondientes al uso de polímetro químico, alcalímetro, bertholímetro, acetímetro, y cilindro de medida sencillo graduado en mililitros (Descroizilles, 1830).



FIG. 25. Retrato de Descroizilles según una miniatura de Judelet (Museo de Rouen). En L. Simón, Le chimiste Descroizilles (François-Antoine-Henri) 1751-1825. Sa vie – son oeuvre, L. Wolf: Rouen, 1921.

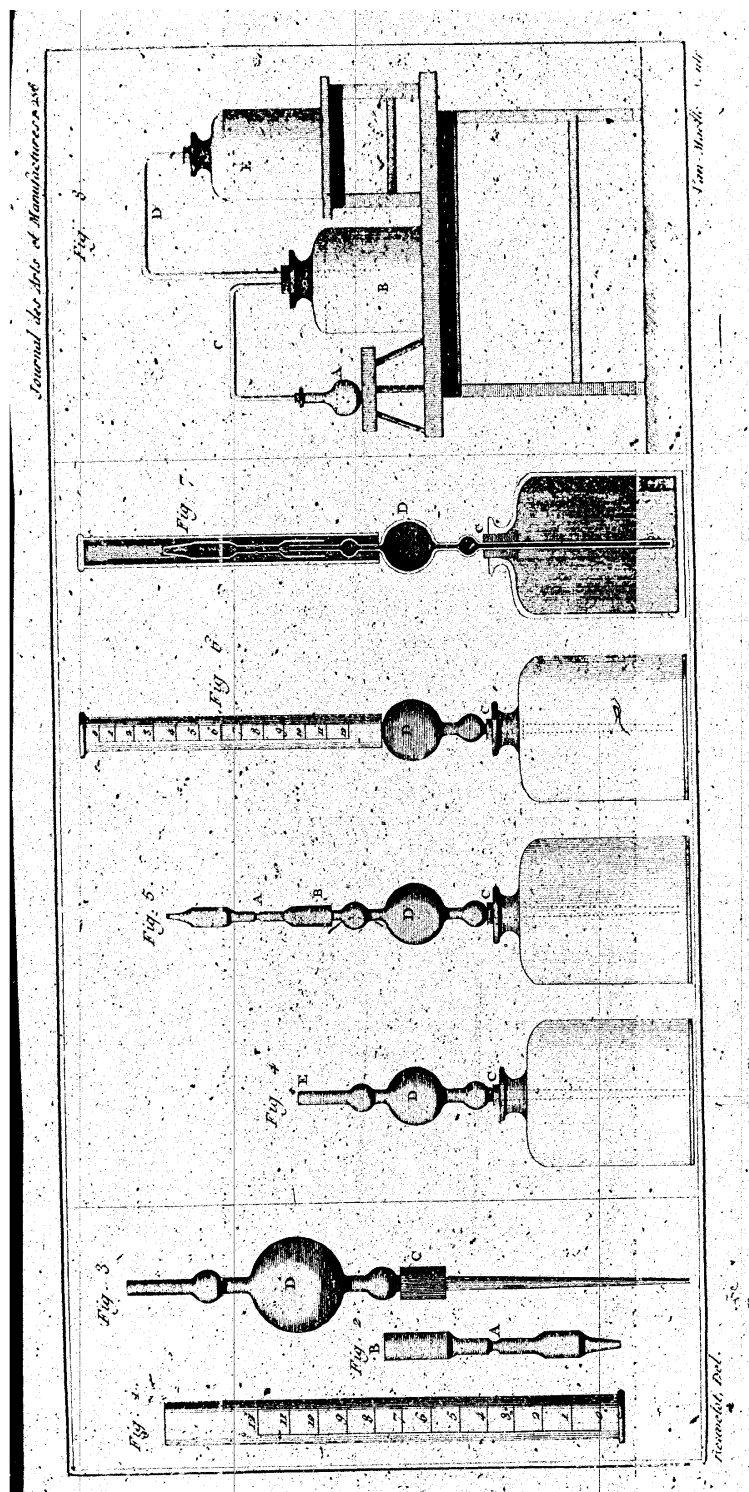


FIG. 26. Figuras correspondientes al trabajo de Descroizilles “Description et usages du Berthollimètre”, publicado en la Revista Journal des Arts et Manufactures 1794-1795, 1, 256-276.

R. 265. 403
56
«18»
D 443

NOTICES
SUR
L'ALCALI-MÈTRE,

ET AUTRES TUBES CHIMICO-MÉTRIQUES,
OU
SUR LE POLYMÈTRE - CHIMIQUE,
ET SUR UN PETIT ALAMBIC POUR L'ESSAI DES VINS.

OPUSCULE

UTILE AUX FABRICANS, COMMERÇANS ET CONSOMMATEURS DE
SOUDE, DE POTASSE, DE SAVON, DE VINAIGRE ET D'EAU-DE-
VIE.

PAR F. A. H. DESCROIZILLES,

Ancien Démonstrateur royal de chimie, ancien Membre et Secrétaire
du Conseil général des Manufactures.

TROISIÈME ÉDITION, CORRIGÉE ET AUGMENTÉE.

PARIS,

CHEZ L'AUTEUR, RUE NEUVE DES BONS-ENFANS,
N^o. 7;

Et chez l'Ingénieur CHEVALLIER, Opticien du Roi et des
Princes, vis-à-vis le Pont-au-Change et le Marché aux
Fleurs, n^o. 1, tour de l'Horloge du Palais, où sont sa fa-
brique et ses magasins.

1824.

Digitized by Google

FIG. 27. Portada de la tercera edición de "Notices sur L'Alcali-Mètre...", de François-Antoine-Henri Descroizilles (1751-1825), publicada el año 1824.

El nombre de Descroizilles (Boudier, 1952; D'Ambournay, 1821; de Lerue, 1875; Deschamps, 1926; Duval, 1951 a,b, 1971; Girardin, 1861; Lafont, 2000, 2005, 2007; Larouelle, 1920; Liot, 1912; Poussier, 1902; Poussier e Infray, 1902, Simon, 1921; Wisniak, 2014), proviene de una familia química-farmacéutica de Normandía, cuyos miembros ejercen en su lugar de nacimiento (Dieppe) la profesión, de forma prestigiosa, durante cinco generaciones, siendo cantera de científicos notables. François Descroizilles, padre y abuelo de los químicos de este nombre, nace en Dieppe el 20 de septiembre de 1707, donde ejerce la farmacia. Realiza sus estudios en París, siguiendo las enseñanzas de Etienne François Geoffroy y Bernard de Jussieu, y a su regreso a Dieppe, ejerce de boticario, mostrando su predisposición por la botánica (i.e. recoge hierbas en compañía de Le Chandelier, Monmet, de Machy...). Es conocido por su ensayo para corregir y dulcificar los vinos ácidos, con asta de ciervo limado. La Academia de Ciencias, Artes y Bellas Letras de Rouen fundada en 1735, le abre sus puertas y lo recibe en calidad de adjunto asociado al descubrir y componer una sal saludable (Guibert, 1878, p. 382), examinada por las Academias de Rouen y París, con la triple propiedad de ser purgante, fundente y calmante. El informe de la Real Academia de Ciencias indicaba estar formada de “tártaro vitriolado, de sal marina y de una pequeña cantidad de sal figurada en paralelepípedo aproximadamente como la sal de Epsom”. Al comienzo del siglo XIX, este remedio cae en desuso.

De la unión de François Descroizilles y Marie-Reyne Niel, nacen siete hijos (y once hijas), y sobreviven de menor a mayor Antoine-Agustin, Jacques-Frédéric, Jean-Hyacinthe-Alexandre, Augustin-Philippe y François-Antoine-Henry, el más célebre de todos, cuyo hijo Paul, estudia física de los procesos industriales, y hereda el talento e ingenio creador del padre, y Jacques Arthur, el pequeño, estudia humanidades y medicina, destacando entre sus obras un Manuel de Patología de enfermedades infantiles. François-Antoine-Henry, inventor del análisis volumétrico, comienza su andadura en la oficina de farmacia de Dieppe situada en la Plaza Real, se forma en el laboratorio de Hilaire-Martin Rouelle en París, y aporta eminentes servicios a la ciencia e industria química. Farmacéutico e inventor, se cuenta entre los personajes más célebres y no bien comprendidos de su época. Muchos de sus inventos han sido redescubiertos por otros.

François-Antoine-Henry Descroizilles, llega a Rouen (Simon, 1920; Wisniak, 2014), uno de los más grandes puertos de Francia, con 26 años, con el diploma de “demostrador real de química” bajo el brazo, expedido por Luis XVI en Versalles el 14 de enero de 1778, que le dispensa de aprendizaje y le permite establecerse en una gran ciudad una vez superado el examen de boticario. Una vez hecho esto, es aceptado como maestro boticario, tendero y cerero, tras ser declarado con solemnidad “capaz y suficiente”, prestando juramento ante el lugarteniente del distrito administrativo de Rouen. Adquiere la oficina de Le Danoy, sita en la en la calle del Gros-Orlage, célebre en Rouen por la triaca que allí preparaba, que pasaba por ser la mejor de la ciudad; y mantiene contacto frecuente con los colegas de la Academia y con los industriales de la

región, aunque con el tiempo traspasa su oficina a otro químico importante, Arvers. El entonces boticario-mayor y miembro de la Academia de Rouen, Pierre-François Mesaize (1748-1811), es el encargado del control analítico de las sidras, que Descroizilles se sirve cuestionar, conflicto en el que toma partido la Real Academia de Ciencias dándole la razón, pero que le pasará factura en forma de venganza a nivel personal, suponiéndole la exclusión provisional de la Asamblea de los boticarios.

Miembro de la Academia Real y de la Sociedad Libre de Emulación de Rouen, Descroizilles elabora (Tabla 3) distintas Memorias, poniendo de manifiesto su gran capacidad y sus sólidos conocimientos prácticos en química. En los últimos años de su vida, Descroizilles vive en París, donde era a la vez miembro y secretario del Consejo General de Manufactureros. Murió casi octogenario, y pobre, el 14 de abril de 1825. El 30 de enero de 1847, el alcalde de Dieppe, Sellier, saca un decreto para resaltar el “noble ejemplo de la ciudad de Rouen” ordenando que una placa en mármol blanco sea puesta (Anon, 1847, p. 327; Girardin, 1862, p. 68) sobre la fachada de la casa situada en la Place Royale 17, llevando la inscripción:

ICI
EST NÉ, LE 11 JUIN 1751
LE CHIMISTE
FRANÇOIS-HENRI DESCROIZILLES

A continuación se muestra la semblanza (Girardin, 1862, p. 69) que de él hace Jean Pierre Girardin, farmacéutico y Decano de la Facultad de Ciencias de Lille, uno de los personajes que más luchó por recuperar su memoria:

“François-Antoine-Henri Descroizilles, nacido en Dieppe, el 11 de junio de 1751, en Plaza Nacional, nº 17, es uno de los practicantes de la química que se ha destacado por prestar servicios a la industria, y en especial a la de nuestra región. Dotado de una viva imaginación y de una actividad increíble, nada más salir del laboratorio de Rouelle, del que era alumno, se hace notar en Rouen, por una multitud de inventos útiles que han hecho su nombre célebre. Tras publicar Berthollet el proceso de blanqueo por el cloro se apresura a ponerlo en práctica, con éxito, en su establecimiento de Lescure-les-Rouen, aportando mejoras, que se adoptan en todas las fábricas. Proyecta poner creta en suspensión en H₂O, donde recoge el cloro gaseoso, abriendo de esta forma la vía del descubrimiento importante, del cloruro de cal. Tuvo la feliz idea de construir, conforme al procedimiento de análisis de los álcalis ideado por Vauquelin, un instrumento que puede ser manejado fácilmente por una persona profana a la ciencia. Este alcalímetro, vale también para la evaluar el título de los vinagres y la fuerza de las disoluciones de cloro; es lo que él llama acetímetro y bertolímetro; y es todavía a Descroizilles a quien se le debe el primer y único instrumento que puede dar indicaciones exactas sobre el valor comercial de los vinos a destilar”.

TABLA 3. Publicaciones de Francois-Antoine-Henri Descroizilles

Materia	Ciudad, año
Sur une inflammation du phosphore (Ann. Chim. 1801, 41, 302-304)	Paris, 1801
Description et usage du berthollimetre, ou instrument d'épreuve pour l'acide muriatique oxygéné liquide, pour l'indigo et l'acide de manganèse, avec des observations sur l'art de graver sur verre par l'acide fluorhydrique (J. Arts Manufact. 1794-95, 1, 256-276)	Rouen, 1802 Paris, 1802
Mémoire sur les ateliers de tisserands, les encollages et parements employés par les ouvriers	Rouen, an XIII
Mémoire sur l'art d'économiser le combustible	Rouen, an XIII
Notice sur la pyrotechnie ; Supplément	Rouen 1803
Observation contradictoire de celle de M. van MARUM sur la quantité d'eau nécessaire à l'extinction des incendies, suivie d'un avis sur un effet imprévu de la décomposition de l'eau (Ann. Chim. 1804, 51, 27-35)	Paris, 1804
Mémoire sur l'étain	Rouen, 1806
Notice sur l'aréométrie (Ann. Chim. 1806, 58, 237-260)	Paris, 1806
Essai sur l'art du salpêtrier	Paris, 1805
Notices sur l'alun de Rome, comparé aux aluns artificiels ; sur l'excellence du procédé de purification de l'alun par la lixiviation de ces cristaux pulvériformes ; sur la grande économie du sulfate de potasse, préférablement à la potasse dans la fabrication d'alun (Bull. Soc. Encour. 1805, 4, 274-276)	Rouen, 1805
Notices sur les alcalis du commerce, opusculé utile aux verriers, aux savonniers, aux teinturiers, aux salpêtriers, aux blanchisseurs, etc	Paris, 1806
Sur les eaux distilles des plantes dites « inodores » (Ann. Chim. 1806, 57, 175-183)	Paris, 1806
Sur la fabrication de quelques sels métalliques (Trav. Acad. Sci. Rouen, 1807, 62-69)	Rouen, 1807
Sur a saumure de violettes, considérée comme réactif (Ann. Chim. 1808, 67, 80-85)	Paris, 1808
Notice sur les alcalis du commerce (Seconde partie) (Ann. Chim. 1810, 62, 514-529)	Paris, 1810
Notice sur les fumigations Guytoniennes et sur les frictions Bertholliennes (Ann. Chim. 1811, 79, 220-228)	Paris, 1811
Méthode très simple pour préserver les blés, seigles, orges, avoines, riz, etc, de toute altération et de tout déchet, dans de bâtiments beaucoup moins coûteux et beaucoup moins spacieux que les greniers ordinaires, sans surveillance et sans autres frais que l'intérêt du capital	Paris, août 1819
Estampillage en registre, moyen certain de réprimer la fraude et de percevoir des droits d'entrée suffisants sur tous les produits de l'industrie étrangère	Paris, 1819
Notice sur les fermentations vineuses et spécialement sur celles du cidre et du poiré (Extrait des Annales de l'industrie nationale et étrangère	Paris, 1822
Note sur la production du gaz nitreux pendant la concentration du sirop de betteraves (J. de pharmacie 1824, 10, 42-44)	Paris, 1824
Observation sur le gaz nitreux que l'on a annoncé se dégager dans la cuite de sucre de betteraves (Ann. Chim. 1824, 25, 100-102)	Paris, 1824
Notices sur l'alcalimètre et autres tubes chimico-métriques, et sur un petit alambic pour l'essai des vins, Opusculé utile aux fabricants, commerçants et consommateurs de soude, de potasse, de savon, de vinaigre et d'eau-de-vie, 3 ^a ed. corr. Et aug.	Paris, 1824

Descroizilles idea en 1784 la construcción del faro de eclipse que Fresnel perfecciona más tarde. El primer aparato de este género es construido por Lemoine (entonces alcalde de Dieppe) sobre el espigón de la ciudad. Descroizilles sospecha la composición doble del alumbre (sulfato doble de aluminio y potasio). En 1788, funda en Lescure, cerca de Rouen un establecimiento que llama “lavandería bertholiana”, en la que se consigue blanquear las telas, mucho mejor y más rápidamente que por el simple método de exposición empleado anteriormente. Se interesa e idea diversos aparatos de laboratorio, en colaboración con Chevalier, algunos con importantes aplicaciones industriales.

La tormenta revolucionaria alcanza a Descroizilles, considerado sospechoso en 1793, por lo que encarcelado, encontrando en prisión el medio de depurar el nitrato de los sótanos de la cárcel; consigue la libertad y se le nombra Inspector de la Administración de pólvora y nitratos (Lenoir, 1922; Richard, 1923, pp 233-235). Descroizilles abandona Rouen para vivir momentáneamente en París. En 1801, prepara el oxi-muriato de estaño, que fabrica con Arvers, su sucesor. Casi al mismo tiempo, construye su alcalímetro, sirviendo a la vez como bertholímetro, acetímetro y alcoholímetro. En 1803 se realiza una exposición regional en Rouen, donde expone sus diferentes inventos. Descroizilles lleva a cabo investigaciones sobre la destilación de los líquidos, construyendo un pequeño aparato portátil, el cual modificado ligeramente, es aún conocido hoy con el nombre de alambique de Gay-Lussac. Encarga a un hojalatero, la construcción de un modelo de un filtro de hierro. El filtro es presentado en París por el abad Du Belloy, con el nombre de cafetera. En 1806, Descroizilles vuelve a París al ser nombrado Secretario del Consejo General de los Manufactureros. En 1816, es llamado al seno de la comisión formada cerca del Ministerio del Interior, para crear el sistema de protección y desarrollo de la industria nacional.

La sidra, es un licor resultante de la fermentación del zumo de manzana, estando su fabricación muy extendida en Normandía, atribuyéndose al sol y al suelo la mayor influencia sobre la calidad de la bebida. Preparaciones mixtas de plomo como la cerusa (carbonato de Pb), blanco de Pb o sal de Saturno se utilizaban para dulcificar las sidras y favorecer las ventas, con los consecuentes efectos perniciosos (Lafont, 1996, 2005; Simon, 1920) sobre la salud. Descroizilles recién llegado a Rouen se permite criticar el método oficial utilizado por Mesaize, indicando que la formación de un precipitado a consecuencia de la acción del “álcali fijo” a la sidra, no supone con seguridad la adición de creta, ya que puede ser el resultado de la presencia de selenita (sulfato de calcio, CaSO_4) en aguas utilizadas para aguar las sidras. Propone el empleo de aceite de vitriolo H_2SO_4 , como reactivo, que origina con las sales de plomo un precipitado rápido (PbSO_4), mientras que la precipitación debida a la creta es mucho más lenta.

En 1779, sale a la luz en Rouen una Memoria de M. Mésaize, con el título: “Experimentos nuevos para probar las sidras, y descubrir las sustancias peligrosas que se encuentran añadidas, como el Pb, tierras calcáreas y las cenizas que puedan contener”. En dicha Memoria, Mésaize, ofrece una reflexión útil: aconseja a los

cultivadores y falsificadores de sidras, no dejar madurar demasiado las manzanas cuando se encuentran apiladas, ya que esto da lugar a los inevitables “asientos” o “posos”, que impiden la clarificación del licor y determinan su acidez. Mésaize invita a los magistrados de Rouen, exponiéndoles los medios más seguros para descubrir el plomo o las sustancias alcalinas que podían encontrarse en las sidras y hacer de ellas un mal uso o un uso inseguro.

La Real Sociedad de Medicina de París toma cartas en el asunto de las sidras, con Thouret, Lavoisier y Fourcroy a la cabeza, concluyendo con el informe siguiente: la adición de Creta no parece haber sido considerada como “dañina a la organización animal”. La Real Academia de Ciencias también confía el estudio de las sidras a un grupo de expertos, formado por Cadet, Baumé, d’Arcet, Berthollet y Lavoisier, quienes no solo se comprometen con el estudio de los métodos de control de las sidras, sino que profundizan también en el tema de su fabricación. Instalan una fábrica en la casa de Baumé, y llevan hasta París las manzanas destinadas a la elaboración a finales de diciembre de 1785, fabricándose seis muestras de sidra en enero de 1786, con objeto de estudiar la influencia del recipiente y la naturaleza del agua sobre su composición:

- La primera está realizada sin adición de agua y no fermenta.
- La segunda contiene agua del río y no está fermentada.
- La tercera no sufre adición de agua, pero las manzanas machacadas han sido puestas a fermentar durante tres semanas, antes de ser exprimidas.
- La cuarta está hecha con agua de lluvia, pero no está fermentada.
- La quinta está igualmente preparada con agua de lluvia, pero esta vez, las manzanas están fermentadas.
- En cuanto a la sexta, está realizada sin agua pero con manzanas machacadas en un comedero de piedra.

El Comité da su punto de vista científico:

- A la pregunta de saber si la obtención de un precipitado terroso por adición de álcali fijo es la prueba de adición fraudulenta de creta, la respuesta es no. Esta puede ser debida a la utilización de piedra caliza o a la adición de agua más o menos selenitosa.
- A la pregunta sobre el eventual enmascaramiento de plomo por adición de creta, la respuesta es no. Esto daba la razón a la primera intervención de Descroizilles

Al añadir unas gotas de “foie de soufre volatil”, la aparición de un precipitado negro es un fuerte indicio de la presencia de plomo o de otra sustancia metálica. La Comisión se decanta no obstante por un método más explícito, evaporación de la sidra, reacción con bórax y álcali fijo, y fusión hasta la obtención del plomo metálico. Respecto al ensayo de la barra de hierro de Descroizilles (si la llave de pone negra la sidra es pura, y si se vuelve roja contiene cobre), la Comisión reconoce ser un excelente medio para la detección de trazas de sal de cobre, que proviene en su opinión de las calderas de cobre usadas para efectuar el calentamiento de la sidra previa a su fermentación.

La Comisión informa que, “las sidras dulcificadas por la adición de sustancias alcalinas y terrosas son menos dañinas que aquellas cuya acidez (fruto de la fermentación ácida) no ha sido objeto de corrección” (Cadet et al., 1786, p. 504)

“Troisièmement, que l’addition des cendres, de l’alkali, de la chaux, des terres calcaires dans le cidre, ne peut pas être assez considérable pour devenir nuisible à la santé ; que les cidres ainsi adoucis, sont moins mal-faisans qu’ils ne l’auroient été si on n’en n’eût point corrigé l’acidité & que le principal, & peut-être le seul reproche qu’on pousse faire à ces cidres, est d’être de peu de garde.”

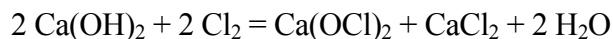
Las mezclas “verdaderamente condenables y que deben incitar la severidad de las leyes” son las que suponen el uso de sales de plomo (Cadet et al., 1786, pp 504-505)

“Quatrièmement, que les additions de blanc de plomb, de céruse, de litharge, & toutes autres préparations de plomb, sont les seules qui doivent exciter l’animadversion des Tribunaux & la sévérité des loix; mais que l’épreuve faite par le foie de soufre, & la couleur noire ou brune, ne suffisent pas pour justifier des condamnations à des peines afflictives ; qu’il faut des preuves plus décisives ; qu’il faut que l’existence du plomb ait été démontrée par le procédé que nous avons indiqué.”

La Real Academia de Ciencias rubrica el informe el 17 de junio de 1786, y una orden de 4 de agosto de ese mismo año, restaura (Lafont, 2005) la posibilidad de añadir creta a la sidra. La polémica dura una década, de la que sale ganadora la ciudad de Rouen, pero con Mésaize no excesivamente bien parado, y no perdona a Descroizilles por haberlo ridiculizado, maniobrando de manera indigna hasta conseguir que Descroizilles devuelva su Diploma.

Descroizilles, publica trabajos y memorias (Anon, 1847; de Feller, 1836; Frère, 1858; Hoeffer, 1866; Girardin, 1862; Lafont, 2007; Lami, 1884; Michaud, 1852; Querard, 1828; Wisniak, 2012) sobre una temática variada, como puede comprobarse echando una ojeada a la Tabla 3.

Se llevan a cabo numerosas experiencias con objeto de (Lemai, 1932; Saudon-Goupil, 1974) hallar métodos apropiados de blanqueo. James Watt, el inventor de la máquina de vapor y un químico de alta costura (Capítulo I, p. 3, 10, 15 y 63), conoce a través de Berthollet el proceso de fabricación del agua de Javelle, y lo importa a Escocia poniéndolo en marcha Charles Tenant (1768-1838), fundador de la gran compañía química que lleva su nombre. El agua de Javelle también presenta inconvenientes por lo Tenant trata de encontrar nuevas vías que permitan utilizar el poder blanqueador del cloro. Experimentos previos muestran que es posible lograr algún grado de blanqueo usando lechada de cal Ca(OH)_2 , lo que le conduce a reemplazar el álcali fuerte usado en la preparación del agua de Javel por lechada de cal, obteniendo en 1798 la lechada de cal clorada



El producto obtenido se denominó oximuriato de cal, más tarde cloruro de cal, y actualmente hipoclorito cálcico. Charles Macintosh (1766-1843) encuentra que el cloro puede absorberse directamente por el óxido de calcio seco produciendo el primer polvo blanqueador (polvos de gas). Este quizás sea el primer caso, o al menos uno muy antiguo, en que una reacción gas-sólido encuentra aplicaciones comerciales inmediatas (Page, 1999, p. 78). Dos nombres escoceses pues, Tenant y Macintosh, están directamente asociados con el desarrollo de los polvos de blanqueo.

Joseph Gay Lussac (1778-1850), uno de los físicos y químicos más distinguidos de su tiempo (Biot, 1850) apuesta decididamente por estos métodos (Szabadvary, 1978) a los que contribuye con su genio en todas sus ramas, mejorando sustancialmente los procedimientos, hecho que favorece en gran medida la expansión de la volumetría, debiéndose a él los términos bureta y pipeta. En su ensayo acerca de las potasas comerciales, Gay Lussac (1818) indica;

“...mais Descroizilles, dont le nom est cher aux arts...”

y al final del mismo:

“En terminant, nous ajouterons que c’est Descroizilles qui, le premier, a mis en pratique l’essai des alcalis en les saturant par un acide...”

El influjo del trabajo de Descroizilles en el posterior desarrollo del análisis volumétrico es obvio y se refleja en la rápida evolución que sufre esta técnica en los cincuenta años que siguen a la publicación de su obra sobre los álcalis.

En todas las ramas de la volumetría aparece el nombre de Gay Lussac, hasta tal punto que merece reconocimiento como uno de los fundadores de la misma. Szabadváry (1992, p. 218) ha dicho:

“It is difficult to rank the scientists of the old days, as the conditions under which they worked, and the circumstances in which they lived are so vastly different from our own. Yet if we consider that Berzelius was the most accomplished analyst the world has yet seen, the surely Gay Lussac was not far behind him”

La contribución de Berzelius en el campo de la volumetría fue prácticamente nula: nunca llevó a cabo una determinación volumétrica. Es más, en referencia a la determinación de borax (Chalmers y Szabadváry, 1980) que Gay Lussac pone a punto en 1829, Berzelius indica:

“Es de esperar que este método no se introduzca nunca en la ciencia, y no se utilice nunca donde se encuentre un método apropiado y exacto, ya que en el mejor de los casos puede originar resultados aproximados que además

dependen en gran medida de la paciencia, práctica y destreza del experimentador”

Solo unas cuantas décadas después de la muerte de Berzelius, la volumetría era ya uno de los métodos más ampliamente aceptados. En 1846 el farmacéutico francés Etienne Ossian Henry idea la primera bureta de llave. Las buretas han sufrido desde entonces (Christophe, 1971) continuas modificaciones

Gay Lussac determina (Crosland, 1978; Crosland, 1992; Szabadváry, 1978) en el periodo que transcurre entre 1824 y 1835, hipocloritos con ácido arsenioso en presencia de índigo como indicador lo que inicia el uso de los indicadores redox; sosa y borax con ácido sulfúrico en presencia de tornasol, y plata con cloruro sódico sin necesidad de indicador. Perfecciona la bureta, e idea diversos aparatos volumétricos. El trabajo de Gay Lussac (Tabla 4) constituye una base firme para el desarrollo de la volumetría, pasando ésta de ser un método industrial aproximado a una rama distintiva de la ciencia, gracias en gran medida (Szabadváry, 1978) al amplio uso de sus métodos. El hecho de que un químico tan famoso practicara la volumetría despertó indudablemente el interés de muchos científicos por el tema.

Su método más famoso es la determinación de plata por precipitación, publicado en 1832 en Paris, tras su nombramiento en 1829 como Director de la sección de ensayo de la Casa de Moneda francesa: “Instruction sur l’essai des matières d’argent par la voie humide”, publicado por la “Commission des Monnaies et Médailles. Determina plata en lingotes por disolución en ácido nítrico y valoración con disolución de nitrato de plata. El gobierno francés estaba perdiendo dinero por esta causa (al comprarse plata en una casa de moneda y vendérsela a otra) y pidió a Gay Lussac en 1829 que ideara un método sencillo y rápido con un error relativo del 0,05 %. Este método despertó inmediatamente un gran interés en el ámbito internacional, al ser mucho más exacto que el método de copelación que había sido usado durante siglos. Fue traducido al alemán al año siguiente por Liebig.

TABLA 4. Trabajos de Gay-Lussac en el campo volumetrico (Crosland, 1992)

Sur l’analyse du borax (Ann. Chim. Phys. 1829, 40, 398-401)
Essai des potasses du commerce (Ann. Chim. Phys. 1828, 39, 337-368)
Instruction sur l’essai du chlorure de chaux (Ann. Chim. Phys. 1824, 26, 162-176)
Instruction sur l’essai des matières d’argent par la voie humide, Paris, 1832, 82 pp
Nouvelle instruction sur la chlorométrie (Ann. Chim. Phys. 1835, 60, 225-261)
Observations sur l’essai des sodes et des sels de soude du commerce (Ann. Chim. Phys. 1820, 13, 212-221)
Analyse d’un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium (Ann. Chim. Phys. 1819, 12, 41-45)
Procédé pour analyser la poudre à tirer (Ann Chim. Phys. 1821, 16, 434-439)



FIG. 29. Retrato de Louis-Joseph Gay Lussac (colección Biblioteca “Ecole Polytechnique”)
https://www.bibnum.education.fr/sites/default/files/memoire_gaylussac.pdf

DE LA ANTIGUA HISTORIA DE LOS METODOS IODOMETRICOS

Los halógenos han constituido un campo de batalla de los investigadores farmacéuticos (Asuero, 2008b; Rabiant, 2008). Scheele descubre el cloro (Damiens, 1938; Fors, 2003), Courtois el iodo (Tourade, 1921), Balard el bromo (Revue d'histoire de la pharmacie, 1977), y Moissan aísla el flúor (Vieh, 2006; Flajaut, 2008), logro por el que consigue el Premio Nóbel de Química en 1906, primer francés y primer farmacéutico en recibirlo. Dobereiner, reconoce el significado de lo que Jeramias Benjamín Richter (1762-1807) denomina estequiometría “el arte de medir los elementos químicos”, halla la relación entre pesos atómicos y propiedades químicas, y en una carta a Goethe (30 de septiembre de 1816), menciona por primera vez lo que se convierte en sus *Dreiheit* (triadas).

Cloro, bromo y iodo, se encuentran estrechamente relacionados con los métodos volumétricos, en sus comienzos. El color azul del complejo iodo-almidón (Aterman, 1976), que sirve como indicador para la detección de cantidades traza de iodo, es observado por Colin (répétiteur à l'Ecole Polytechnique) y Gaultier de Claubry (1814, pp 113-114)

“Quand on met en contact, à froid, l'iode et l'amidon secs; en triturant le mélange, l'amidon prend d'abord une teinte violâtre qui passe au bleu ou au noir, selon la quantité d'amidon et d'iode employée; la couleur est rougeâtre si l'amidon domine, d'un bleu superbe si ces substances sont en proportions convenables, et noire, au contraire, quand l'iode est en excès; ensorte que l'on pourra obtenir des violets de nuances très différentes, selon qu'il y entrera plus ou moins de la couleur bleu ou de la couleur rougeâtre...

On peut toujours obtenir la plus belle couleur bleue en traitant l'amidon par un excès d'iode, dissolvant dans la potasse et précipitant par un acide végétal”.

Henri François Gaultier de Claubry (1792-1873) (Fig. 29), antiguo alumno de Vauquelin (al igual que Thenard y Chewreul), Profesor de Química en la nueva Escuela de Farmacia desde 1835, es segundo titular de la Cátedra de Toxicología (1859-1867), tras su primer titular Joseph-Bienaimé Caventou (Le Moan, 1984, p. 320). El cuarto titular de esta cátedra fue Henry Moissan (1886-1899), farmacéutico, y primer premio Nobel de química francés, como se ha indicado anteriormente.

En 1812 Gaultier de Claubry traduce al francés la 6ª edición del popular libro de William Henry “Elements of Experimental Chemistry, que el autor dedica a Dalton (Henry, 1812, portada), y él a Deyeux (miembro del Instituto y profesor de la facultad de medicina de Paris). Estudia la fabricación del yodo e investiga la presencia de este elemento (Colin y Gaultier de Claubry, 1814; Gaultier de Claubry, 1815) en el agua de mar, en las plantas marianas que producen la sosa de “varech” y en las algas, así como en otras sustancias animales y vegetales. Estas experiencias estaban auspiciadas por Gay Lussac, Profesor de la Escuela Politécnica (1809 a 1839), que se ocupaba al mismo tiempo de las cátedras de física de la Sorbona y de la de química general del Museo de Historia Natural.

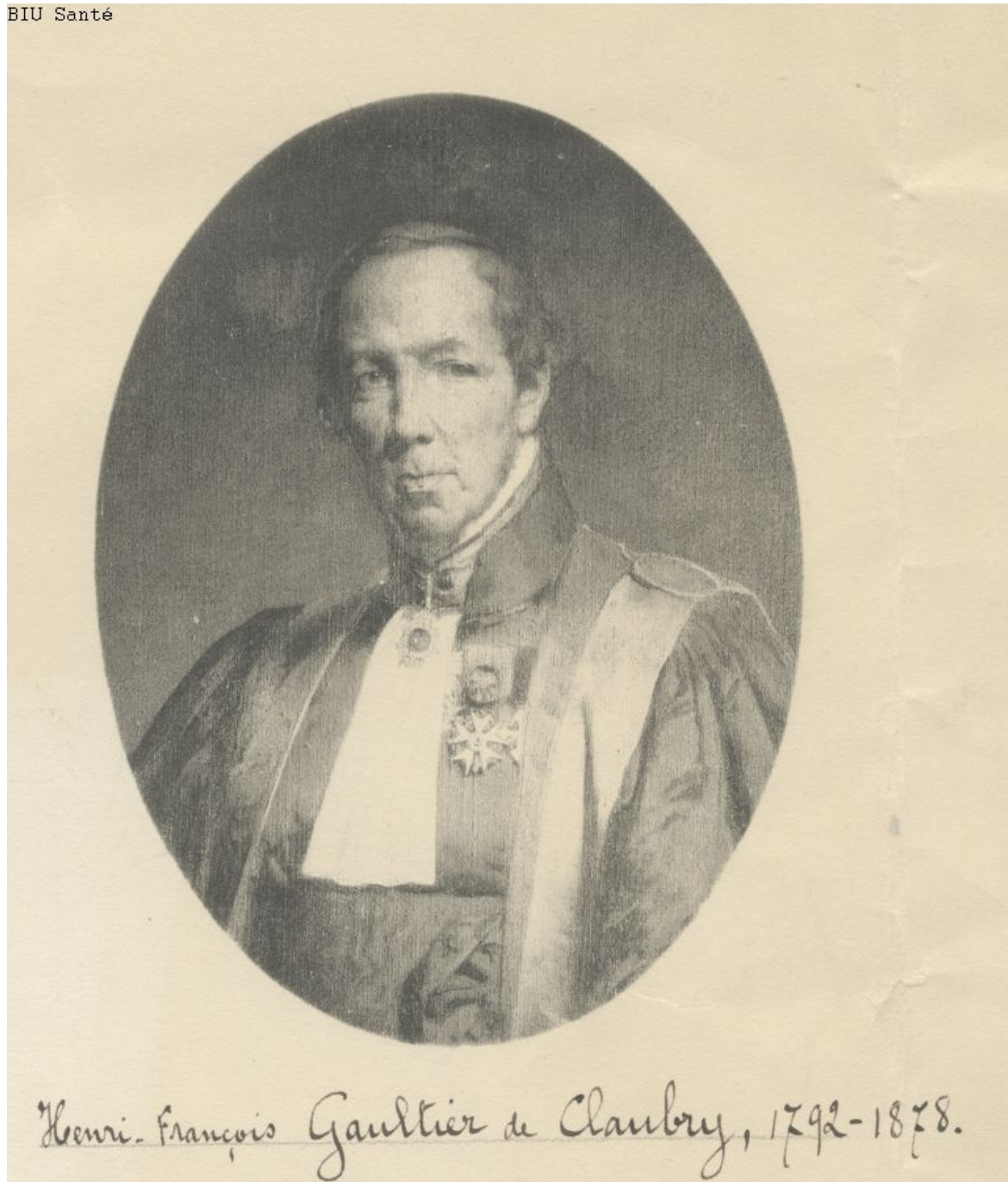


FIG. 29. Henri-François Gaultier de Claubry (1792-1878). Gallica: Bibliothèque nationale de France; <http://gallica.bnf.fr/>; BIU Santé, Banque d'images et de portraits.

TRATADO DE QUIMICA LEGAL

escrito en francés por Mr. Gautier de Claubry,

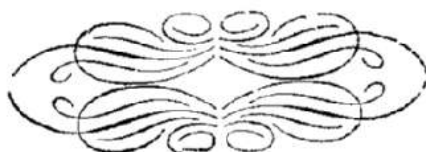
DOCTOR EN CIENCIAS, PROFESOR EN LA ESCUELA SUPERIOR DE FARMACIA,

traducido al castellano con adiciones

POR

D. ANTONIO CASARES,

FARMACEUTICO Y CATEDRATICO DE QUIMICA.



SANTIAGO: 1852.

IMPRENTA Y LITOGRAFIA DE D. JUAN REY ROMERO.

FIG. 30. Portada de la traducción por Antonio Casares, farmacéutico y Catedrático de Química de la Universidad de Santiago (Santiago de Compostela), del "Traité élémentaire de chimie legal"

Gaultier de Claubry colaboraba a menudo con Gay Lussac y Thenard (Viel, 2001), ya que había servido como “répétiteur” en la “Ecole Polytechnique” (Berman, 2009). Al laboratorio privado de Gaultier de Claubry es donde acude Liebig por recomendación de Thenard, ocupando una plaza de estudiante investigador. Allí retoma Liebig el estudio sobre los fulminatos de los que se había ocupado siendo un estudiante de farmacia, aplicando ahora conocimientos nuevos adquiridos en el campo del análisis orgánico (Liebig trabajó en 1819 como aprendiz de farmacia en Heppenheim (Maar, 2006) con Gottfried Pirsch).

Gay Lussac había colaborado con Louis Jacques Thenard (1777-1857), en aquel tiempo un joven farmacéutico (Bertomeu Sánchez y Nieto Galan, 2006, p. xi; Brooks, 1997, p. 29) que había sido formado por Louis Vauquelin y Fourcroy, en el desarrollo de una importante técnica de análisis de compuestos orgánicos, que por combustión, originaban dióxido de carbono y agua, cuyo peso y volumen se determinaban. Gay Lussac y Thenard utilizan clorato potásico como agente oxidante (Roth, 1988), pero dada su peligrosidad, lo sustituyen por óxido de cobre. Liebig aprende la técnica (cuyas modificaciones posteriores fueron un elemento clave en su carrera como profesor e investigador) y en julio de 1823 remite una nota a la Academia de Ciencias, que presenta Gay Lussac (al no haber podido hacerlo Thenard). El naturalista Alexander von Humboldt, de 60 años, presente en la audiencia, lo recomienda a Gay Lussac, interesado en el cianógeno desde hacía tiempo, con el que los fulminatos estaban relacionados, para que ocupe un puesto en el laboratorio de “El Arsenal”, donde prosiguen los trabajos, publicándose los resultados al año siguiente.

Es Liebig quien indica en primer lugar la composición de los fulminatos que Gay Lussac confirma. Los dos muestran posteriormente que su composición se correspondía con las sales del ácido ciánico, obtenidas por Wöhler. Este último analizaba en Estocolmo, con Berzelius, el cianato de plata, desprovisto de propiedades explosivas y totalmente inofensivo. Wöhler y Liebig llegan a la misma fórmula bruta $CNOAg$; los análisis son correctos para ambas combinaciones. Para identificar este fenómeno Berzelius introduce el término “isomería”, del griego, “compuesto de partes iguales”. Este primer caso de isomería supuso el comienzo de una sólida amistad entre los dos químicos alemanes, de caracteres tan opuestos (Viel, 2001, p. 47).

Con el apoyo de Humboldt, Ernst Schleiermacher (Canciller del Gran Duque) y Kastner (que fue aprendiz de farmacia en Swinemünde y Berlin (Maar, 2006, p.1130)), Liebig consigue un nombramiento (26 de mayo de 1824) de profesor extraordinario de la Universidad de Giessen a los 21 años, tras defender “in absentia” (par procuration done) en Erlagen, una Tesis (23 de junio de 1823), “On the Relationship between Mineral and Plant Chemistry” (Brock, 1997, p. 33), cuya copia no se conserva.

Cuarenta y cuatro años más tarde, en la sobremesa de un banquete de miembros del jurado de la Exposición de París de 1867, Liebig habla (Grandeau, 1867, p. 399) de su especial colaboración con Gay Lussac

“Jamais je n’oublierai les heures passées dans le laboratoire de Gay Lussac. Quand nous avons terminé une bonne analyse (vous savez, sans que je vous le dire, que la méthode et les appareils décrits dans notre mémoire commun sont de lui seul), quand nous avons terminé une bonne analyse, il me disait : « Maintenant il faut que vous dansiez avec moi comme « je dansais avec Thenard quand nous avons trouvé quelque chose de bon ». Et nous dansions.

Referencia que también puede encontrarse, traducida al inglés en Browne (1938, p. 257)

“Never shall I forget the hours passed in the laboratory of Gay Lussac. When we had finished a successful analysis (you know without my telling you that the method and the apparatus described in our joint memoir were entirely his), he would say to me, “Now you must dance with me just as Thenard and I always danced together when we had discovered something new”, and then we would dance”

de donde la toman Brock (1997, pp 31-32), aunque omitiendo la sentencia “when we have finished a successful analysis” (quand nous avons terminé une bonne analyse), que en el original Liebig repite, al ser una intervención oral, para darle más énfasis a la expresión, y Viel (2001, p. 47), traduciendo del inglés al francés (de forma ligeramente diferente a la fuente original) como

“Je n’oublierai jamais les heures passées dans le laboratoire de Gay-Lussac. Lorsque nous avons terminé avec succès une analyse, il [Gay Lussac] me disait : « Maintenant vous pouvez danser avec moi, comme Thenard, car nous avons toujours dansé ensemble quand nous découvrons quelque chose de nouveau ». Et puis, nous avons dansé (Viel, 2001, p.47)”

Gaultier de Claubry publica en 1852 un “Traité élémentaire de Chimie Légal” (Fig. 30) que es traducido al castellano por Antonio Casares, farmacéutico y catedrático de química en Santiago. El tratado de química legal supone una contribución significativa en el campo de la toxicología, y se incorpora en varias ediciones al “Manuel Complet de médecine légale” (Briand y Chaude, 1863), uno de los libros más acreditados sobre medicina legal del Siglo XIX. Gaultier de Claubry, interesado en cuestiones de Higiene pública (e introductor de la Exobiología), pertenece al grupo de sabios farmacéuticos que como Vauquelin (descubridor del cromo y del berilio) se habían consagrado (Szabadvary, 1992) al estudio de las ciencias químicas. Miembro de la Academia de Medicina. Pronuncia el elogio de Edmon Robiquet en la Escuela de Farmacia en 1860 (Gaultier de Claubry, 1861).

Friedrich Stromeyer (1776-1835), Fig. 31, estudia farmacia en Gotinga, su ciudad natal, en la Universidad, y entra a trabajar con Johann Friedrich Gmelin (1748-1809), continuando sus estudios en la Escuela Politécnica de París, bajo la dirección de Vauquelin, con quien mantiene conexiones, junto a Fourcroy, Gay Lussac, Thenard y Dulong. A la vuelta de Francia defiende su Tesis Doctoral (sobre geografía de las plantas). Sucede a Gmelin en 1805 y en 1810 se convierte en profesor de química y de farmacia. Profesor de Bunsen (y

de Mitscherlich), y predecesor de Whöler en Göttingen. Stromeyer puede considerarse pionero en la impartición de la enseñanza universitaria en Alemania, a nivel de laboratorio (Lockeman & Oesper, 1953). Nombrado profesor sustituto de química y farmacia en 1805, funda un laboratorio de enseñanza, valiéndole la reputación que le otorga, para conseguir de forma permanente la cátedra de química en 1810.

El laboratorio de Stromeyer llegó a convertirse en el centro de la enseñanza de la química más importante (Homburg, 2000) de Alemania. Cuatro días a la semana, de 10 a 12 a.m., Stromeyer impartía un curso de laboratorio en el que los estudiantes aprendían las operaciones básicas del análisis químico. El laboratorio se abría a los estudiantes dos días a la semana, de 2 a 6 p.m., para que llevaran a cabo sus propias investigaciones. El viernes, Stromeyer distribuía a sus estudiantes muestras de minerales de composición desconocida, que tenían que investigar en casa discutiéndose los resultados el lunes.

En 1817 impartía su curso práctico dos veces al semestre para cubrir la demanda existente dado el creciente número de estudiantes. En 1825, trabajaban en su laboratorio 94 estudiantes, 33 de ellos estudiantes de farmacia, siendo el resto fundamentalmente estudiantes de medicina. De todos los profesores de química alemanes nombrados entre 1810 y 1840, unos 20 recibieron su enseñanza con Stromeyer (entre ellos L. Gmelin, E. Mitscherlich y R. Bunsen). El laboratorio de Stromeyer era con mucho la escuela de química más importante de ese periodo. El mismo Stromeyer se caracterizaba por su gran habilidad como analista. El hecho de que la mayoría de sus estudiantes seguían cursos de medicina o de farmacia ayuda a comprender porqué la fama reconocida que tenía Stromeyer entre sus coetáneos (Homburg, 2000, 1999) no se ha comunicado a las generaciones posteriores, historiadores de la ciencia (químicos) incluidos.

Stromeyer también advierte en 1815 la coloración azul que origina el yodo con almidón, de manera independiente (Aterman, 1976; Stromeyer, 1815), sugiriendo su uso como un medio sensible para detectar la presencia de yodo. Stromeyer envía su trabajo el 15 de enero de 1815 y como comenta en él, recibe la revista con la publicación de Colin y Gaultier de Claubry un día antes. Stromeyer describe en detalle la reacción azul del almidón con yodo y acaba concluyendo que el complejo de almidón-yodo formado no debe considerarse un verdadero compuesto

“Schließlich bemerke ich noch in Rücksicht der weiss gefärbten Verbindung der Jodine mit der Stärke, welche die HH. Colin und Gaultier de Claubry in der oben angeführten Abhandlung (Ann. B. 48.S.304) erwähnen, und welche sie *sousjodure d'amidon* nennen, dals eine solche Verbindung *ficherlich nicht Statt findet*. Die Möglichkeit derselben wird meines Erachtens schon durch meine Versuche widerlegt. Ich möchte überhaupt die Jodine-Stärke nicht zu der Klasse der wahren Verbindungen zählen, sondern lie nur als eine blofse Auflösung betrachten“.

Raspail (1825) llega a una conclusión semejante diez años más tarde

“Ce qui se passe dans le contact reciproque de l’amidon et de la teinture d’iode n’est donc plus une combinaison chimique, dans le sens propre du mot;...c’est enfin une simple supra-position des molécules de l’iode sur la surface des grains féculens”

y Duclaux (1872) mucho después

“Après avoir établi, dans mon dernier Mémoire les caractères principaux des adhésions moléculaires, je viens essayer de montrer aujourd’hui que, tous les caractères se retrouvent dans l’étude de l’iodure d’amidon, et que, par suite, la formation de ce corps bleu, aux dépends de ses constituants, est physique au même titre que l’absorption exercée, par exemple, par le charbon sur les sels de plomb en dissolution...”

La coloración que forma el almidón con el yodo es objeto de estudio por parte de Bechamp (1855a, 1855b), Profesor adjunto de la Escuela Superior de Farmacia de Estrasburgo. El componente helicoidal lineal del almidón, la amilasa, forma un aducto de intenso color azul-negro con yodo en presencia de ioduro como se ha demostrado mediante estudios de resonancia Raman (Teitelbaum, 1978, 1980).

Stromeyer descubre un nuevo elemento, en 1817, en una muestra de carbonato de zinc (calamina), coloreada de amarillo, que casualmente observó en una visita a una botica, ya que era inspector general de farmacia de Hanover. En aquella época el carbonato de zinc se utilizaba con fines medicinales. Le da al elemento el nombre de Cadmio, del latín *cadmia*, que significa calamina (Trífonov y Trífonov, 1984, pp 111-112). La complejidad concerniente al descubrimiento del cadmio puede consultarse en Weeks (1956, pp 529-534) y Fontani et al. (2015). Como consecuencia de su gran descubrimiento Stromeyer recibe el título de “Hofrath” o Consejero de la Corte.

Friedrich Stromeyer era uno de los personajes académicos alemanes activos en los tiempos de Napoleón, entre los que se encuentran también Sigismund Friedrich Hermbstädt, Johann Wolfanf Döbereiner, Heinrich Klaproth, Johann Bartholoäus Trommsdorff, y Karl Wilhelm Gottob Kastner (Dann, 1953; Kirsche, 2003; Hoppe et al., 1987; Rocke, 1993, p. 9; Schütt, 1997, p. 16), farmacéuticos o de formación farmacéutica, como el último de los mencionados, maestro de Liebig. La química en Alemania era practicada por una comunidad profesional de académicos e investigadores, capaces, que aunque menos prominente en su conjunto que en Inglaterra o en Francia, no estaba lejos en importancia.

Los boticarios, aunque gremiales, se licenciaban por el estado, y además de elaborar los medicamentos para la profesión médica, cada vez más nutrían las universidades, fraguándose de esta manera una alianza con la comunidad química académica. Los empresarios químico-prácticos y los obreros de la industria empleaban métodos empíricos en sus pequeños comercios. El reconocimiento de la importancia práctica (Rocke, 1993, p. 9) de la química en la medicina, farmacia, tecnología, ingeniería, metalurgia, agricultura y la mayor parte de las artes de la civilización material, se traducía en un cierto mínimo status social de soporte para la comunidad de los químicos, incluso en espacios agrarios.



FIG. 31. Friedrich Stromeyer (1776-1835). Litografía (27 x 36 cm), por Eduard Ritmiuller (1805-1868). Museo de la Química de Gotinga, Facultad de Química (Georg-August Universität: Göttinge)

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9e/Friedrich_Strohmeyer.jpg

François Joseph Houtou de Labillardière (1796-1867), Fig. 32, farmacéutico, miembro correspondiente de la Academia de París, Profesor de Química en la Academia de Rouen, introduce el uso del iodo en volumetría (Oltra, 2005, 2003; Oltra et al., 2001; Houtou-Labillardière, 1825), trece años después de su descubrimiento por Courtois. Sustituye el índigo por iodo y almidón con objeto proponer un procedimiento alternativo para la estimación del contenido de cloro (Houtou de Labillardière, 1825, pp 76-77) en hipoclorito cálcico comercial. Esto evita el inconveniente de tratar con colorantes vegetales (o animales) difíciles de obtener en estado puro o con una composición en su defecto constante

“L’indigo dont se sert M. Descroizilles pour préparer sa liqueur d’épreuve étant, comme toutes les autres matières colorantes tirées des végétaux ou des animaux, très-difficiles à obtenir purs ou dans des états constants, j’ai évité autant que possible de tomber dans ces inconvénients, en employant, pour composer ma liqueur d’épreuve, des matières que paissent être toujours obtenues parfaitement pures. J’ai pris pour base de cette liqueur le composé bleu qui résulte de la combinaison de l’iode avec l’amidon, qui joui de la propriété de se dissoudre dans le sous-carbonate de soude, en perdant complètement sa couleur ; cette liqueur se prépare en dissolvant dans l’eau chaude de l’iode, de l’amidon, de sous-carbonate de soude et du sel marin dans certains proportions que j’indiquerai par suite, lorsque je serai fixé sur la dimension du tube”.

La determinación de la concentración de cloro, que había sido afrontada previamente por Descroizilles constituía un reto analítico importante, como reconoce Houtou-Labillardiere al comienzo de su Memoria (Houtou de Labillardière, 1825, p. 74), presentada a la Academia de Rouen el 2 de abril de 1824

“Un des plus grandes difficultés que présentait Dans l’origine le blanchiment par l’acide muriatique oxygéné ou chlore, crée par l’illustre Berthollet, et qui fait aujourd’hui une des branches le plus importantes du commerce de Rouen, était la difficulté d’amener la dissolution de chlore au degré de force convenable pour qu’elle n’attaquât que la matière colorante des objets soumis à ce travail, sans en altérer la solidité....

“M. Descroizilles, qui établit le premier a Rouen une blanchisserie fondée sur ce principe, reconnut la nécessité d’un moyen de mesurer la force de cet agent blanchissant, pour opérer constamment, sans craindre de nuire à la solidité des marchandises, par la trop grande énergie de la dissolution de chlore, et proposa, à cet effet, un instrument auquel il donna le nom de bertholli-mètre”.

Note el doble empleo de ácido muriático oxigenado o cloro, a pesar de haberse descubierto la naturaleza elemental del cloro desde hacía bastante tiempo, lo que da una idea de lo que había calado la antigua denominación, no solo en el ámbito académico, sino también industrial. Para llevar a cabo la determinación propone (Houtou-Labillardière, 1825, p. 76) un nuevo berthollímetro

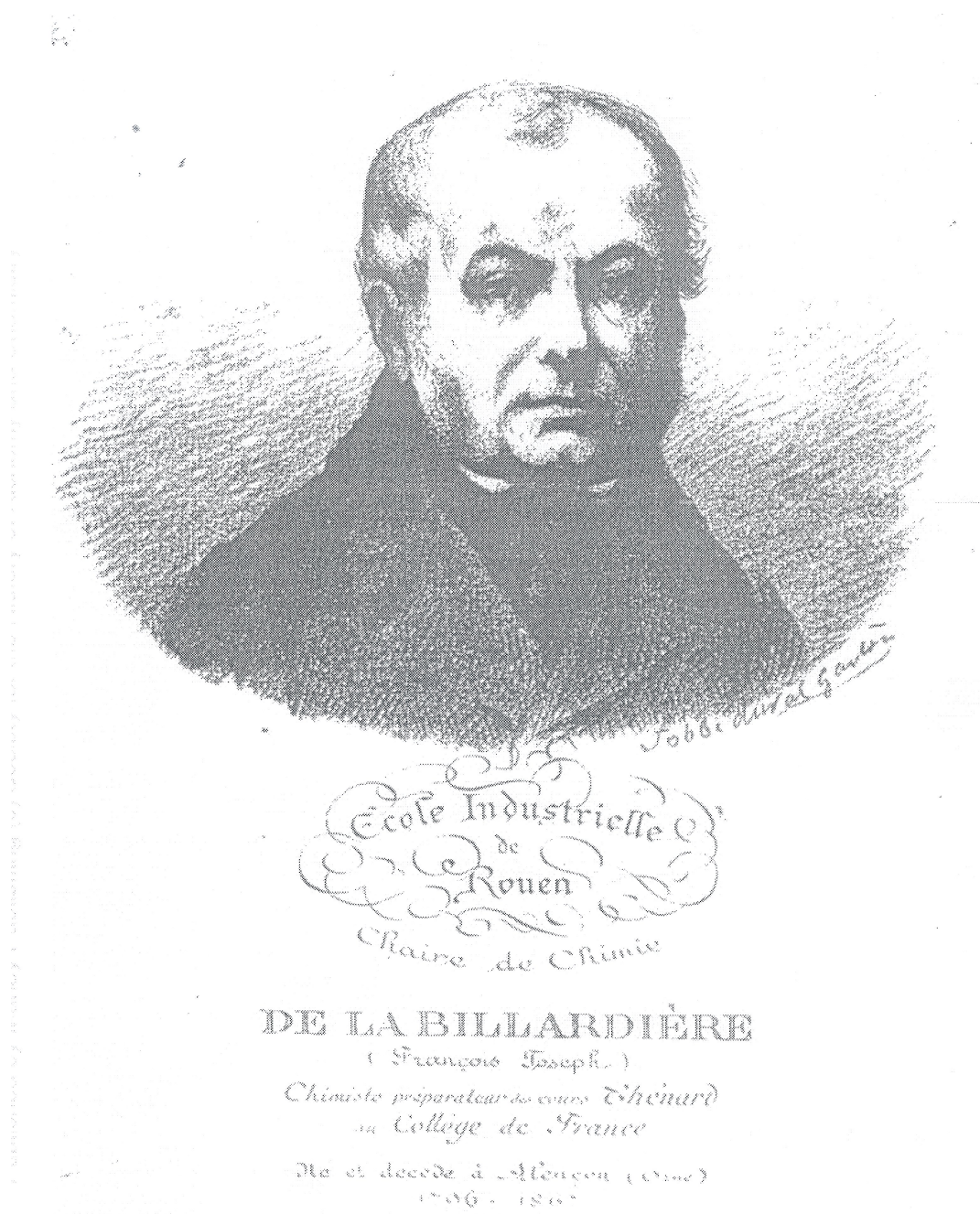


FIG. 32. François-Joseph Houtou de Labillardière, Catedrático de química de la Escuela Industrial de Rouen.(Garrigós Oltra, L, Ambix 2005, 52(2), 159-173; p. 163

“Le nouveau bertholli-metre que j’ai l’honneur de présenter à l’Académie, et qui doit, autant que j’ai lieu de l’espérer, remplir tous les avantages désirables, n’est en quelque sorte qu’une imitation de celui de M. Descroizilles, et se compose, comme ce dernier, d’un tube gradué, d’une liqueur d’épreuve et de quelques petits accessoires qui en rendent l’usage plus commode et plus certain”.

Es así como el autor encuentra diferencias entre polvos de gas (cloruros de cal) que se comercializan al mismo precio, constituyendo por tanto el instrumento una herramienta eficaz para el necesario control de calidad por parte del consumidor, obligándose por tanto a la industria a poner en el mercado (Houtou-Labillardière, 1925, p. 78) sólo los buenos productos

“C’est ainsi que j’ai trouvé de très-grandes différences dans la qualité des chlorures de chaux du commerce, qui cependant se vendent au même prix. Comme, dans ce produit, il n’y a que le chlorure de chaux réel qui ait de valeur, le consommateur pourra, avec un tel instrument, connaître la véritable qualité du chlorure de chaux, et le fabricant sera forcé de ne livrer au commerce que de bons produits”.

M. Dubot, en representación de la comisión de la Academia de Rouen encargada de repetir las experiencias llevadas a cabo por M. Labillardière en el laboratorio de química de la ciudad, emite informe favorable pasando a denominar al nuevo instrumento clorómetro (chloromètre), resaltando la importancia que esta aportación supone para el progreso de las artes industriales, de la industria y del comercio, alabando finalmente las dotes investigadoras del autor, que conjuga la teoría con la práctica, y felicitando de nuevo a la Academia por haber contado entre sus miembros (Houtou-Labillardière, 1825, pp 82-83) con un joven profesor de futuro tan prometedor

» La commission croit, d’après les essais faits sous les deux de la Compagnie le 2 avril dernier, et le 8 du même mois, en présence de vos commissaires et de notre honorable confrère M. Meaume, Dans le laboratoire de chimie de cette ville

» Que la liqueur dite d’épreuve et le nouvel instrument ou chloromètre, inventés l’un et l’autre par M. Houtou-Labillardière, atteindront parfaitement le but qu’il s’en propose pour mesurer le degré de pureté et de force des sels composés de calcium et de chlore provenant des fabriques, etc.

» Elle estime en outre que le chlorometre de M. Houton et sa liqueur d’épreuve sont un nouveau présent fait par la chimie à l’industrie, et dont l’application facile doit concourir aux progrès des arts industriels, des fabriques et du commerce.

» La commission, Messieurs, après vous avoir rendu un compte succinct mais exact de la mission dont vous l’aviez chargée, croit devoir ajouter que, dans le cours de ses expériences et de ses démonstrations, M. Labillardière

l'a convaincue de plus en plus que la ville de Rouen et le département on fait en lui l'acquisition d'un vrai chimiste, d'un manipulateur habile, que sait réunir la pratique à la théorie, seul moyen de faire de bons élèves. L'Académie de Rouen n'a donc qu'à se féliciter de nouveau d'avoir admis au nombre de ses membres une jeune professeur de la plus haute espérance, et dont les talents, n'en doutons pas, concourront au perfectionnement des arts de toute espèce, qui s'exercent dans une contrée tout à la fois agricole, manufacturière et commerçante. »

Este autor (cuyo tío Jacques-Julien fue un distinguido botánico, miembro de la Academia de Ciencias), bastante desconocido, realiza contribuciones significativas a la química durante el primer cuarto del siglo XIX, aunque la abandona a los 37 años (Oltra, 2005), al enriquecerse tras recibir una herencia familiar y tener graves desavenencias con dos de sus colegas, Payen y Gay Lussac. Julia de Fontenelle (1826) publica una reseña del método, al que más tarde Payen en una reunión de la "Society Philomatique" formula una crítica, siendo defendido por Pierre Robiquet, entonces Secretario de dicha Sociedad. Las vicisitudes en torno a este tema se detallan por Garrigós Oltra et al. (2001). Anselme Payen había sido introducido (Wisniak, 2005) en la química por Vauquelin, Thenard y Chewreul.

En el método de Labillardière se forma yoduro de sodio, oxidado a continuación por el ácido hipocloroso a iodato, formándose yodo en el punto final de la valoración (Szabadváry, 1992, p. 228), que imparte una coloración azul a la disolución.

Los datos que se conocen de la vida de Josep-François Houtou de la Billardière son escasos (Chevalier, 1953; Dillemann, 1985; Garrigós Oltra, 2005; Garrigós Oltra et al., 2001; Lecanu, 1867), y quizás los detalles más completos se deban a Garrigós Oltra (2005). Concluye sus estudios de farmacia en París hacia 1812 (Chevalier, 1953), consiguiendo el primer premio en Química de la Escuela de Farmacia en 1813 (Dillemann, 1985). Chevalier (1953) y Garrigós Oltra (2005) indican que también el de Botánica. Era sobrino del sabio y naturalista botánico del mismo nombre, miembro de la Academia de Ciencias y del Instituto. Billardière, fue preparador de Dulong en la Escuela Veterinaria de Alfort (julio 1814-abril 1818), puesto en el que le sucede Jean Louis Lassaigne (1800-1859), cuyo nombre se encuentra asociado al ensayo de identificación de nitrógeno, azufre y halógenos en compuestos orgánicos previa fusión con potasio (Lassaigne, 1843), que Jacobsen en 1879 sustituye por sodio. Lassaigne se había formado en sus inicios en el laboratorio de Vauquelin, con quien había aprendido química (Wisniak, 2014).

Entre 1819 y 1821 Houtou de Labillardière es preparador de Thenard en el Colegio de Francia en París. Allí le sucede Le Canu, profesor de la Escuela de Farmacia, miembro de la Academia imperial de Medicina y del Consejo de Salubridad, competidor de Würz en 1852 por la nueva cátedra de farmacia y química orgánica de la Facultad de Medicina, plaza que consiguió el primero (Rocke, 2001, pp 177-180), en un proceso, al parecer, no del todo limpio. En Julio de 1822 Houtou de Labillardière pasa a encargarse

de la cátedra de química industrial de la Facultad de Letras de Rouen (Escuela municipal de Rouen), donde le sucede Jean Girardin, también farmacéutico, gran divulgador de la ciencia química (Bidois y Soulard, 2011; Tetry, 1982-85), que llega a ser Decano de la Facultad de Ciencias de Lille. Houtou de la Billardiére fue miembro de la Academia de Medicina (sección de Farmacia) (6 de septiembre de 1825).

Chevalier (1953, p. 100) muestra unas pinceladas biográficas, quizás confusas

“De ce frère (F.J. Houtou la Billardiére) naquit un neveu du savant, nommé aussi Jacques-Julien (1795-1867) qui fit des études à l'Ecole de Pharmacie de Paris vers 1812. Il fut reçu pharmacien en 1817; il publia quelques travaux de chimie et de pharmacie et prétendit avoir été élève du savant Gay-Lussac. Il avait obtenu au concours de l'Ecole de Pharmacie en 1813, le premier prix de Botanique et le premier prix de Chimie. Il fut candidat à un poste d'adjoint au professeur de Botanique de l'Ecole de Pharmacie de Paris, mais il n'obtint pas ce poste. Il ne figure pas sur les Registres des Archives de l'Ecole de Pharmacie. Il vint se retirer à Alençon et y mourut en 1867. Il semble qu'il n'ait pas laissé de descendants”

Su vida personal fue complicada; su primera mujer fallece en 1823 y su hija en 1825. La hija fruto de su segundo matrimonio se casa con un comerciante de Caen y tiene tres hijos (Garrigós Oltra, 2005), lo que contradice lo indicado por Chevalier (1953) al final del párrafo anterior, de que aparentemente careció de descendencia.

A Houtou de la Billardiére se le deben importantes investigaciones químicas, además de las indicadas en el ámbito de la clorometría (procedimiento de determinación de la riqueza de los cloruros de óxido, o hipocloritos, con una mezcla de yodo, almidón y carbonato de sodio en disolución). Entre su trabajos destacan los estudios sobre combinaciones de la fosfamina con el ácido iódico, sobre la esencia de la terebentina, el cánfor artificial, sobre la identidad de los ácidos sórbico y málico, y la aplicación de tinturas sobre telas de diversas materias colorantes. Inventa el llamado color solitario, que se pone de moda, y que en parte supone el origen de su fortuna.

Labillardière es el primero que constata la acción energética del agua oxigenada (descubierta por Thenard) sobre la fibra muscular, y quizás hubiera podido compartir con Pelletier y Caventou la gloria del descubrimiento de la quinina, si la necesidad de proseguir trabajos de otro género no le hubieran impedido proseguir el curso de las investigaciones. Diseña un aparato que puede considerarse como el primer colorímetro, instrumento que figura en la exposición pública de productos de la industria francesa de 1827, y que obtiene un premio del jurado (Henry fils, 1827), instrumento que se pone en uso en varias fábricas de tintura de telas.

Químico de una gran sagacidad experimental y habilidad fuera de serie, como se desprende de los comentarios de Le Canu (1857, 1867) en la noticia necrológica de su muerte, y previamente en el elogio pronunciado sobre Thenard

“Labillardière était fait pour parcourir à grands pas la carrière des sciences, s'il ne l'eût désertée jeune encore, par besoin trop exclusif du repos des champs et des joies de la famille.

Il y avait à le voir opérer, tant, entre ses doigts agiles, les appareils se montaient avec une merveilleuse prestesse, les instruments fonctionnaient avec une rigoureuse précision ;

Tant ses expériences, habilement conduites, amenaient, au moment voulu, les résultats annoncés.”

La hidrología reviste una importancia fundamental, de la que se ocupan tanto los químicos como los gestores y los médicos, siendo necesario como indica el propio Gaultier de Claubry (1861, p. 167) poner a punto métodos simples, fáciles de aplicar, que no requieran complejos cálculos, ni el uso de instrumentos especiales, y que permitan operar con volúmenes de líquidos suficientemente grandes como para que se eviten las causas de error que afectan a la medida de volúmenes de gases

“Aujourd’hui que l’hydrologie occupe, et avec tant de raison les chimistes, les administrateurs et les médecins, il m’a paru qu’il devenait important de fournir pour la détermination ces divers éléments, des moyens simples, facilement applicables, n’exigeant aucun calcul, ne reposant sur aucune donnée hypothétique pour l’appréciation des résultats, pouvant être mis en usage sans aucun instrument spécial et permettant d’opérer sur des volumes de liquides assez considérables pour voir disparaître toutes les causes d’erreurs afférentes à des expériences qui exigent dans la mesure des volumes de gaz, une précision souvent incompatible avec certaines conditions de l’opération.”

Alphonse Dupasquier (1793-1848), Figs. 33 y 34, Prof. de Química en la Escuela de Medicina de Lyon, encargado de analizar las aguas sulfurosas de d'Allevard (Isère) advierte la posibilidad de valorar de forma rápida y exacta sulfuro de hidrógeno (gas hepático) libre o combinado, con la ayuda de una disolución valorada de iodo (Dupasquier, 1840) en presencia de almidón como indicador.

“L’étude approfondie que j’ai faite de la nature chimique de cette eau non thermale, comme celle d’Enghien, m’a conduit a la découverte de plusieurs faits aignes peu-être d’intéresser l’Académie des Sciences, et particulièrement à l’adoption d’une méthode d’analyse toute différente de celles employées jusqu’à ce jour, d’un emploi infiniment plus sûr, plus facile, et d’une exactitude de résultats aussi rigoureuse qu’il soit possible de l’obtenir dans les recherches analytiques...”

Déterminer la proportion d’acide sulfhydrique, soit libre, soit combiné d’une eau sulfureuse, est une opération assez-difficultueuse et dont les résultats sont loin d’être certains...

Dans me recherches sur l’eau d’Allevard, l’incertitude de ces méthodes me faissait désirer d’en trouver une d’un emploi plus satisfaisant, lorsque,

essayant comme réactif la teinture alcoolique d'iode, bien que ce moyen ne soit pas au nombre de ceux q'on emploie ordinairement, je neconnus que la décomposition de l'acide sulphydrique par ce metalloïde était complète et instantanée, et qu'on pouvait déterminer d'une manière aussi faciles que précise le point ou la décomposition de l'acide sulphydrique est achevée, ou l'iode ne se combine plus. Je conclu de ce fait, qu'avec une teinture dont je connaîtrait à l'avance les proportions, je pourrais savoir par la quantité d'iode employée pour saturer un litre d'eau sulfureuse, celle d'acide sulphydrique libre ou combiné qui y était contenue.

Tout cela s'est réalisé, et, de plus, je suis parvenu à connaître la quantité d'iode employée, sans me servir de balance, au moyen d'un instrument que j'appelle sulfhydromètre..."

Dupasquier (1841) idea el sulfidrómetro, que aprueban con elogio Dumas y Pelouze, en un informe emitido por la Academia. El sulfidrómetro es un tubo de vidrio graduado, con un capilar adherido al fondo. La parte superior se cierra con un tapón, que al separarlo permite que la disolución fluya a través del capilar en pequeñas gotas. La concentración de yodo se ajusta de tal manera que cada graduación grande corresponde a 10 mg de yodo, y la pequeña a 1 mg de yodo. A partir de la cantidad de yodo consumido en la reacción puede calcularse fácilmente la cantidad de sulfuro de hidrógeno, ya que el mismo volumen de hidrógeno está presente en el sulfuro de hidrógeno y en el ioduro de hidrógeno



FIG. 33. Placa de bronce: enseñanza de la química en la Martinière por Alfonso Dupásquier. Detalle del monumento erigido a iniciativa de la sociedad de antiguos alumnos de la Martinière, (inaugurado el 10 de diciembre de 1911). Plaza Gabriel Rambaud de Lyon.

http://www.visites-p.net/ville/lyon/lyon_036.html



FIG. 34. Alfonso Gaspar Dupasquier (1793-1848). Gallica: Biblipthèque nationale de France;
<http://gallica.bnf.fr/>; BIU Santé, Banque d'images et de portraits. Autor de la imagen: A. Pidoux.
Técnica; Litografía. Colección: Biblioteca de la Academia Nacional de Medicina.

<http://www2.biusante.parisdescartes.fr/img/?refphot=anmpx14x0941>

Dupasquier (1840, p. 313) destaca las bondades del método

“Cette méthode d'analyse, indépendamment de ce qu'elle donne des résultats d'une exactitude rigoureuse, a encore l'avantage d'être d'une exécution si prompte, qu'on peut faire quinze ou vingt expériences en moins d'une heure, et par conséquent être bien sûr de ne pas commettre d'erreurs. Elle est aussi tellement facile à mettre pratique, qu'il n'est nécessaire d'être chimiste pour déterminer la proportion d'acide sulfhydrique d'une eau ne sera pas eau minérale tout médecin, toute personne intelligente sera apte à l'appliquer et pourra s'assurer journellement des variations survenues dans la force des eaux sulfureuses, soit par les influences atmosphériques, soit par le mélange des eaux pluviales. Entre autres avantages présente encore cette méthode, il faut ajouter qu'elle est sensible au point d'indiquer des quantités déterminées d'acide sulfhydrique dans des eaux où les réactifs connus que sont sans action. Ainsi, par exemple, j'ai déterminé la présence d'une proportion assez notable de cet acide dans une eau récemment analysée par un chimiste aussi habile que consciencieux, et qui n'avait pu, par les moyens connus, en déceler la moindre trace, bien qu'il soupçonnât que cette eau était sulfureuse, seulement à ses qualités physiques. J'ai tenté des expériences qui mettent d'ailleurs ce fait hors de doute.”

que como hemos indicado previamente recibe los elogios de Dumas y Pelouze (1841)

» Le Nouveau procédé de M. Dupasquier diffère essentiellement de tous ceux qui ont été proposés jusqu'à ce jour, et par le principe sur lequel il est fondé, et par le mode même de exécution. L'iode, que M. Dupasquier substitue aux dissolutions métalliques, est un réactif extrêmement sensible pour déceler la moindre trace de principe sulfureux, et il offre en même temps une méthode analytique aussi exacte que simple et rapide pour déterminer la proportion de ce principe dans les eaux minérales. » L'iode, en effet, décompose avec facilité, et d'une manière complète, l'hydrogène sulfuré et les sulfures pour produire de l'acide hydriodique et un iodure métallique, tandis que le soufre, isolé de l'hydrogène ou du métal au quel il se trouvait combiné, se sépare et se précipite.....

» Le *sulfhydromètre* de M. Dupasquier permettra de rectifier, nous n'en doutons pas, bien des erreurs qui ont été commises dans le dosage de l'élément sulfureux des eaux minérales; il indiquera avec certitude quelles sont les sources dans les quelles ce principe reste constant, comme il permettra de suivre avec facilité les variations qu'elles pourront présenter. Il serait bien à désirer que M. Dupasquier continuât à s'occuper d'une question si intéressante à plusieurs égards, si importante pour la thérapeutique»

Nous avons constaté la bonté de la nouvelle méthode dont la chimie est redevable à M. Dupasquier, et nous avons l'honneur de proposer à l'Académie l'insertion du Mémoire de ce chimiste distingué dans le *Recueil des Savants étrangers*.»

Dupasquier tras llevar a cabo estudios clásicos entra en una farmacia en Lyon (Cap, 1857, p. 304), y después de algunos años de prácticas marcha a París. Allí sigue los cursos de las grandes Escuelas, centrándose en los conocimientos que le interesan, en particular de farmacia. Retoma sus estudios literarios y no deja de ocuparse de todas las ciencias que se relacionan con la medicina. De retorno a casa, sigue los cursos y la clínica del “l’Hotel-Dieu” de Lyon. Dos años después acude a la Escuela de Farmacia de París, lo que le vale el título de miembro adjunto del jurado médico del Rhône. Regresa a París una vez más con la intención de lograr el doctorado en medicina, proyecto que no tarda en realizar.

Médico del “l’Hotel-Dieu”, tras un concurso en donde logra el primer puesto (Cap, 1857, p. 306), ejerce asiduamente estas funciones durante diez años. Pasa a ser Secretario General de la Sociedad de Medicina de Lyon, miembro y Presidente de la Academia de Lyon, del Consejo de Salubridad, y de todas las sociedades científicas de la villa. Una grave enfermedad le aleja en 1833 por un año de la práctica médica, tras lo cual resuelve dedicarse en exclusiva a la carrera científica. Es nombrado en 1834 profesor de química de la Escuela de la Martinière, y poco después de la Escuela preparatoria de Medicina.

La posición de médico, profesor de química, le sitúa de forma natural (Cap, 1857, p. 307) para abordar el examen de todas las cuestiones de medicina legal, el análisis de las aguas, y todo lo que se reacciona con la salud pública. Las fuentes de aguas minerales son muy abundantes en los Departamentos que rodean al Rhône, sobre todo en Isère y l’Ardèche. En 1838 la Sociedad de Medicina de Lyon nombra una comisión para examinar algunos de estos manantiales, con Dupasquier al frente como ponente. Una de estas aguas llama en particular su atención. El análisis, las propiedades, el medio de transporte y de conservación de las aguas sulfurosas de d’Alleverd fue objeto de un primer informe en la Sociedad de Medicina.

En este trabajo tiene la ocasión de realizar un descubrimiento capital (Cap, 1857, p. 308; Dupasquier, 1838, 1840, 1842), el de un nuevo modo de analizar las aguas sulfurosas, con la ayuda de una tintura de yodo, y de un instrumento que idea, el sulfidrómetro. Animado por este primer éxito, la hidrología llega a convertirse en el objeto de su especial atención y estudio, y consigna los resultados de sus investigaciones en un volumen que publica en 1840 con el título “De eaux de source et des eaux de rivière”, estudiadas comparativamente bajo de doble prisma de la higiene e industrial.

La enseñanza se convierte en el objeto principal de sus preocupaciones. La escuela de la Martinière, recién creada, reúne a unos 250 alumnos. Dupasquier trata de formarlos no sólo en teoría (Cap, 1857, p. 310), sino en las prácticas de química, ya que estos alumnos iban destinados a las fábricas, talleres, e industria, con objeto de sustituir los hábitos de la rutina con los datos de la ciencia. El método de Dupasquier consistía en hacer repetir a cada alumno, de forma simultánea, la experiencia de la lección

presentada en teoría. Desde el final del primer curso los alumnos manejaban los aparatos, conocían los reactivos, y ejecutaban los análisis con destreza y exactitud.

En 1843 se le concede la Legión de Honor y la Academia de Medicina (Bonnet, 1847) lo nombra correspondiente. Acomete en 1844 la empresa de publicar un Tratado de Química Industrial, empresa que deja en sus comienzos, ya que la muerte le sorprende a la edad de 55 años.

Berzelius advierte que el método de Du Pasquier, aunque ingenioso, es incorrecto, ya que se forma yoduro de hidrógeno a partir del yodo en alcohol, que se disuelve en yodo formando H_2I_4 . Esto es, uno de los átomos de yodo no es disponible para reacción con el sulfuro de hidrógeno. Es menester por tanto renovar con frecuencia la tintura de yodo. Para evitar este inconveniente Filhol (1850) propone emplear una disolución acuosa de yodo en yoduro de potasio, en lugar de en alcohol, con lo que se obtienen resultados exactos. Ya Berzelius (1842) había indicado el cloruro de sodio con tal finalidad, aunque esta sal no ofrece ventajas porque disuelve muy poco el yodo (Henry y Henry, 1858).

Los farmacéuticos Mathurin Joseph Fordos (1816-1878), Jefe del Laboratorio del Hospital “Charité” de Paris, y Amadée Gelis (1815-1882), fabricante de productos químicos, se especializaron (Fordos y Gelis, 1842, 1843, 1847, 1848, 1855, 1859) en la investigación de compuestos inorgánicos de azufre. En 1842 publican su descubrimiento del tetratiónato de sodio (Fordos and Gelis, 1842)

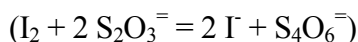
“Il existe donc un acide du soufre ayan pour formule S^4O^5 (sal de bario, $\text{BaO S}^4\text{O}^5$, 2 HO). Cet acide, que nous nommerons *acide hyposulfurique bisulfuré*, vient compléter une série curieuse des oxacides du soufre, dans laquelle, la quantité d’oxygène restant invariable, celle du soufre augmente comme les nombres 2, 3, 4

Acide hyposulfurique	O^5S^2
hyposulfurique sulfuré (Langlois).	O^5S^3
hyposulfutique bisulfure.....	O^5S^4

L’acide hyposulfureux, en le représentant par O^5S^6 , pourrait terminer cette série, s’il n’en était éloigné par sa capacité de saturation”.

Los hiposulfitos estaban olvidados por los químicos, hasta que M. Daguerre, emplea el hiposulfito sódico para sus curiosas investigaciones en el área de la fotografía, con lo que se despierta un nuevo interés por estos productos. Su preparación no está exenta de dificultades, y surge la incertidumbre de los fabricantes y de los usuario acerca de la composición y pureza de productos que muestran propiedades muy semejantes. Es en este escenario en el que se llevan a cabo las investigaciones de Fordos y Gelis (1842) conducentes a la obtención del nuevo oxácido del azufre. Un año más tarde, Fordos y Gelis (1843) muestran que dos átomos de iodo oxidan cuantitativamente dos moléculas de hiposulfito (tiosulfato) de sodio, reacción que constituye la base fundamental de la iodometría

“L’iode est sans action sur les hyposulfates mono et bisulfures; la manière dont il se comporte avec les hyposulfites est, au contraire, remarquable. Nous avons fait voir que 1 équivalent de sel absorbe exactement un $\frac{1}{2}$ équivalent d’iode, sans qu’il se produise ni acide sulfureux, ni acide sulfurique, ni dépôt de soufre, et que le résultat de cette action est un idouère un hyposulfate bisulfuré



Ces faits établis, il est facile d’en faire l’application soit à l’analyse des mélanges, soit à celle des composés isolés.

Supposons un mélange très-complicé, nous aurons dans la même liqueur un sulfate, un sulfite, un hyposulfite, un hyposulfate et un hyposulfate bisulfure. Voilà comment on devra opérer... ”

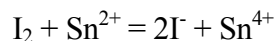
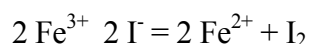
Más adelante, sustituyen el ácido arsenioso por hiposulfito de sodio en las valoraciones « chlorométriques », dado el carácter tóxico del arsénico

“Nous avons proposé en 1847 de substituer dans les essais chlorométriques du commerce, à l’emploi de la liqueur normales arsénieuse, celui d’une liqueur normale d’hyposulfite de soude en nous appuyant sur la danger auquel on s’expose en laissant dans les ateliers une substance aussi vénéneuse que l’arsenic”.

Fordos estudia farmacia en París, aprobando el examen de internado en 1838, dirigiendo a lo largo de su carrera los servicios farmacéuticos de tres hospitales municipales de París: Midi (1841-1842), Saint-Antoine (1842-1859) y Charité (1859-1878). Fue Vicepresidente de la Sociedad Química de París (1855), y Caballero de la Legión de Honor (1864). Amédée Gelis, hijo de farmacéutico, estudia en la Escuela Superior de Farmacia de París, realizando el concurso al internado en 1837. En 1841 se convierte en preparador de Balard en el Colegio de Francia. La amistad de Fordos y Gelis, condujo a una colaboración científica fructífera (Berman, 2008). Gelis deja su nombre a un medicamento ferruginoso a base de lactato de hierro puesto a punto con uno de sus compañeros de residencia (hospitalaria) Lean-Louis-Armand Conté; las famosas grageas de Gelis y Conté. Fordos y Gelis son cofundadores de la “Société d’Emulation pour les Sciences Pharmaceutiques”. Gelis hizo después carrera en la industria química, instalando una fábrica de productos químicos en Villeneuve-la-Garenne, cerca de París. Fordos ha contribuido con estudios sobre los aspectos de la salud relacionados con la toxicidad del plomo (Berman, 2008). Fordos and Gelis son además famosos porque recomiendan el uso de una disolución acuosa de auro-tiosulfato sódico para fijar negativos fotográficos (Devaux, 1999).

Adolphe Ferdinand Duflos, farmacéutico, determina hierro iodométricamente en 1845, por adición de yoduro de potasio a la disolución de Fe(III), valorando a continuación el yodo liberado con una disolución patrón de cloruro de estaño(II). Un litro de la disolución patrón contiene un equivalente (peso atómico) de estaño (5,90 g), consumiendo 12,5 g de yodo;

esto casi se trataba de una disolución normal en el moderno sentido de la palabra (Szabadváry, 1992, p. 229). Si se formulan las ecuaciones



como los pesos fórmulas del yodo y del estaño son 129,9 y 118,71, respectivamente, 5,935 g de estaño se corresponden con 12,70 g de yodo.

Duflos, nacido en una localidad de Francia, Artenay, asistente de farmacia, director de una factoría química en Breslau, llega a ser director del Instituto de Farmacia de la Universidad de Breslau primero, y después, profesor asociado de química farmacéutica en 1842, y “full professor” en 1859. Es autor de numerosos trabajos relacionados con la química analítica, química farmacéutica y toxicología. Su libro químico-boticario “Theorie und Praxis der in pharmazeutischen Laboratorien vorkommenden pharmazeutisch-technisch- und analytisch-chemischen Arbeiten” (6ª Ed. 1880), fue considerado durante mucho tiempo como el mejor trabajo práctico publicado en lengua alemana sobre química farmacéutica para uso en laboratorios de farmacia.

Gaultier de Claubry (1846) idea un método iodométrico para la determinación de estaño, independientemente del de Duflos. En este método, el estaño se disuelve en ácido clorhídrico, se reduce con hierro o zinc, y el Sn(II) formado se valora con una disolución alcohólica de yodo, usando almidón como indicador. Durante la reducción preliminar, arsénico, antimonio, plomo, mercurio y cobre se precipitan en estado elemental, eliminándose así su interferencia.

Robert Wilhelm Eberhard Bunsen (1811-1899) (Figs. 35 a 40) publica en los Anales de Liebig su célebre memoria sobre la iodometría (Bunsen, 1853) (Fig. 35), apareciendo al año siguiente (Bunsen, 1854, pp 339-340) un resumen de la misma en francés, realizado por Wurtz (Fig. 37)

“La méthode volumétrique, qui fait l’objet de ce travail, peut s’appliquer dans un grand nombre d’analyses, dans lesquelles on cherche à réduire ou à oxyder les substances qui doivent être dosées. Le principe sur lequel elle se fonde consiste à mettre en liberté une quantité d’iode équivalente à la substance que l’on veut déterminer, et à doser cet iode à l’aide d’une solution titrée d’acide sulfureux. L’emploi de l’acide sulfureux, pour le dosage de l’iode, a été proposé, comme on sait, par M. Dupasquier, et la méthode de ce chimiste donne des résultats exacts, à condition que la liqueur sulfureuse soit suffisamment étendue. On sait, en effet, que l’iode et l’acide sulfureux forment, en présence de l’eau, de l’acide iodhydrique et de l’acide sulfurique; et d’un autre côté, l’acide sulfurique l’acide iodhydrique peuvent réagir l’un sur l’autre, autre, de manière à former de l’acide sulfureux, de l’eau et de l’iode. Cette dernière réaction s’effectue d’une manière d’autant plus complète que les liqueurs sont plus

concentrées. On conçoit donc aisément qu'en traitant de l'iode par de l'acide sulfureux, cet acide ne puisse s'oxyder complètement que dans le cas où il est suffisamment étendu. De là la nécessité d'employer, dans ce procédé, des liqueurs qui ne renferment qu'environ 0,03 ou 0,04 pour 100 d'acide sulfureux anhydre.

Indépendamment de l'acide sulfureux, la nouvelle méthode exige deux autres liqueurs d'épreuve, savoir : une solution titrée d'iode, et une solution titrée d'iodure de potassium”.

Bunsen (Schacher, 2008, pp 586-590), Figs. 36 y 38 a 40, muestra el carácter general del método y describe la determinación de una amplia variedad de sustancias oxidantes liberando el iodo a partir del ioduro potásico, que procede a valorar (Poggiale, 1858, pp 242-243) con una disolución de ácido sulfuroso

“M. Bunsen dose avec ces liqueurs titrées un grand nombre de corps, tels que l'acide sulfureux, l'iode, l'acide sulfhydrique, le protochlorure d'étain, le chlore, le brome, un mélange de chlore et d'iode, de chlore et de brome, de chlorites et d'hypochlorites, les chromates, les chlorates, le peroxyde de plomb, de manganèse, de nickel, de cobalt, etc., les acides iodique, vanadique, sélénique, manganique, ferrique, l'ozone, les composés de fer, l'acide arsénieux, etc.

L'iode, l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique et le protochlorure d'étain peuvent être dosés directement. Il n'en est pas de même des autres analyses dans lesquelles une opération préalable est indispensable. On décompose d'abord, à la température d'ébullition, par l'acide chlorhydrique concentré, les corps qui cèdent de l'oxygène. Il se forme de l'eau et il se dégage du chlore qui, étant recueilli dans une dissolution d'iodure de potassium, met en liberté une quantité équivalente d'iode. On ajoute alors à la liqueur iodurée un volume connu d'acide sulfureux jusqu'à ce qu'elle se décolore ; puis on détermine l'excès d'acide sulfureux par la dissolution titrée d'iode après avoir ajouté de l'empois. On a ainsi l'acide sulfureux qui a été transformé en acide sulfurique par l'iode et la proportion d'acide sulfureux en excès. Comme on connaît le rapport de la liqueur titrée d'iode à celle de l'acide sulfureux, la quantité d'iode qui correspond à l'oxygène cédé permettra de calculer le dosage.

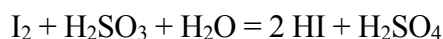
La méthode de M. Bunsen est appelée à rendre de grands services dans les laboratoires, mais elle ne nous paraît pas d'une application facile dans l'industrie. On a adressé à cette méthode des objections sérieuses : ainsi, on a fait remarquer que la volatilité et la facile oxydation de l'acide sulfureux doivent changer le titre de la liqueur normale, que l'acide sulfureux, étant en dissolution très étendue, ne peut réduire directement les corps, et qu'on est, par conséquent, obligé d'opérer cette réduction en distillant ces corps avec l'acide chlorhydrique, et de mesurer le chlore dégagé. Ce sont là des inconvénients qu'une étude plus attentive fera disparaître.”

Szabadváry (1992, p. 229) resalta la importancia de este extenso trabajo de Bunsen, la contribución más importante realizada al desarrollo de la iodometría

“In all the literature of titrimetric analysis this is probably the most valuable and informative paper; a modern chemist would write five or even as many as ten papers to describe this amount of work...”

Todas las sustancias oxidantes se trataban de la misma manera: se añadía ácido clorhídrico a la muestra, y el cloro formado se pasaba a través de una disolución de ioduro de potasio. No se le ocurrió a Bunsen que era posible tratar la muestra directamente con ioduro de potasio, o posiblemente trató de hacerlo en algún caso, sin éxito. Otra aportación interesante en el contexto de la reacción de Dupasquier, es que la reacción ácido sulfuroso-yodo puede revertirse (Bunsen, 1853, p. 266) bajo ciertas condiciones

“Wendet man dabei die von Dupasquier vorgeschlagene Methode an, so muss man sich auf das Sorgfältigste vor einem Fehler hüten, der, obwohl er die ganze Methode zur einer trügerischen macht, demungeachtet übersehen worden ist. Bekanntlich theilen sich Jod und schweflige Säure dergestalt in die Elemente des Wassers, dass Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure entstehen (1) $J, OH, SO_2 = HJ, SO_3$. Andererseits zersetzen sich aber wiederum umgekehrt Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure in Jod. schweflige Säure und Wasser (2) $HJ, SO_3 = J, OH, SO_2$, weil der Werth der Grössen, welche ich Verwandtschaftscoëfficienten genannt habe, je nach den Umständen ein veränderlicher ist. Die Dupasquier'sche Methode ist daher eine vollkommen illusorische, so lange nicht die Bedingungen erfüllt sind, unter welchen die der Gleichung (2) entsprechende Reaction verschwindet oder verschwindend klein wird”



Aunque la disolución de ácido sulfuroso es muy inestable y difícil de preparar, se usa durante mucho tiempo, a pesar de haberse propuesto una alternativa el mismo año en que Bunsen publica su método, como se verá más adelante.

La sentencia un químico sin un físico es nada (Oesper, 1927, p. 438), constituye el punto de partida de una gran parte del trabajo de Bunsen. Sin ser matemático apreciaba y empleaba con profusión los métodos matemáticos, y esta era una de sus quejas en contra de la química orgánica de entonces. Bunsen pensaba que solo a través del análisis matemático podía llegarse a procedimientos claros y a formulaciones exactas. Tenía predilección por el trabajo cuantitativo hasta el punto que las investigaciones orgánicas no le atraían lo suficiente como para satisfacer su pasión por las medidas exactas, a imagen y semejanza de Richter previamente, y de Lord Kelvin más tarde.

Bunsen, Profesor en Marburgo, Breslau y Heidelberg, fue un genio en el diseño de aparatos y valoraba el aspecto financiero de la ciencia aplicada, pero la idea de patentar tales dispositivos como su mechero, batería o bomba filtrante no se le pasaba por la

cabeza, ya que no entraba dentro de sus esquemas mentales que un científico (Oesper, 1927, p. 432) intentara obtener beneficios económicos por sus descubrimientos. El interés de Bunsen se centró por entero en los campos de la inorgánica, analítica, y en lo que se conoce hoy día como química física. Algunos de los instrumentos originales de su laboratorio se conservan en el “Deutsches Museum” de Munich.

En contraste con los procedimientos aprendidos del excelente analista Stromeyer, su profesor en Gotinga, Bunsen usa muestras mucho más pequeñas en los ensayos, siendo capaz de terminar un análisis completo de silicatos en 8-10 días, en vez de en varios meses. En una ocasión comenta (Lockeman y Oesper, 1955, p. 459): “Quien sea capaz de efectuar un análisis de silicatos a la perfección, es capaz de todo en Química Analítica”. Realizó mejoras notables en el procedimiento de Liebig para la determinación de carbono e hidrógeno por combustión, aunque el honor de publicar estos avances cabe a su discípulo Hermann Kolbe (1818-1894), quien los da a conocer en el “Handwörterbuch der Chemie” del que este último era editor. Entre sus estudiantes llegaron a ser famosos más tarde Carius, Roscoe, Beilstein, Pauli, Volhard, Baeyer, Bunte, Kolbe, Curtius, Nessler, Friedländer, C. Winkler, Treadwell, etc.

El mechero Bunsen (Lockeman, 1956), construido en 1855 es todavía conocido y utilizado por todos los químicos. El concepto de premezcla de gas y aire previo a la combustión en orden a conseguir una temperatura elevada y una llama luminosa no pertenece a Bunsen, y su diseño se debe a Peter Desaga, un técnico de la Universidad de Heidelberg. A pesar de esto, el mechero, rápidamente apodado como mechero “Bunsen”, constituyó una herramienta esencial en los estudios fotoquímicos llevados a cabo por Sir Henry Enfield Roscoe (1833-1915) desde 1855 a 1862, e hizo asimismo posible las investigaciones conjuntas realizadas con Gustav Kirchhoff (1824-1887), que condujeron a la aparición del análisis espectral.

Robert Bunsen dio un impulso decisivo a la institucionalización de la farmacia alemana (Friedrich, 2001; Heilmann y Müller-Jahncke, 1999) en el siglo XIX. A pesar de no tener relación directa con los productos farmacéuticos, Bunsen tomó partido en el desarrollo de la educación farmacéutica en las Universidades de Marburgo y Heidelberg, y su influencia se deja notar incluso hoy día. A mediados del siglo XIX la formación de los farmacéuticos corría a cargo de la Facultad de Medicina. Tras un período de transición esta potestad pasa a la Facultad de Artes. Sin Bunsen la farmacia no estaría representada hoy día en esas dos Universidades. En Heidelberg, todavía la farmacia sigue estrechamente vinculada a la química. Bunsen, en contraste con otros químicos de su tiempo, que aislados en su torre de marfil, entendían la disciplina como pura, estaba interesado en las cuestiones farmacéuticas y en los problemas prácticos. Robert Bunsen fue suficientemente clarividente como para darse cuenta de que un solo científico no podía hacer frente a todas las disciplinas de la química con la profundidad y la calidad requerida, optando por la separación de la farmacia y de la química, como se advierte en su carta al Rector de Marburger, como recoge Schmitz (1969) en “Los

Institutos Químicos y Farmacéuticos Alemanes: aparición, y desarrollo en el pasado y en el presente, citado por Heilmann y Müller-Jahncke (1999)

"Es hat sich in der neueren Wissenschaft zwischen den rein theoretischen Gebieten der Chemie [...] und zwischen den die Chemie mit der Medicin und Technik verbindenden Gebieten [...] eine naturgemäße Scheidung vollzogen. [...] Das den vielfachen Zusammenhang der Chemie mit anderen Wissenschaften vermittelnde Gebiet, die pharmaceutische Chemie, hat [...] bei weitem weniger Vertreter gefunden, da es eine völlige Beherrschung des Stoffes voraussetzt und eine vielumfassende Kenntnis anderer Wissenschaften fordert, dabei aber schwieriger zu bebauen ist und der Sache nach nur einzelne specielle, für die herrschende Richtung der Wissenschaft weniger in die Augen fallende Resultate gewähren kann." (Brief an den Marburger Rektor 1865, zit. nach Schmitz 1969, S. 12)."

El mismo año en que Bunsen publica su trabajo seminal sobre las iodometrías, Karl Leonard Heinrich Schwarz (1824-1880), Profesor en Graz y Breslau, discípulo del farmacéutico francés Théophile Jules Pelouze (1807-1867), Fig. 41, revisa la reacción descubierta diez años antes por Fordos y Gelis, y propone reemplazar el ácido sulfuroso utilizado por Bunsen en las valoraciones de yodo por tiosulfato sódico, lo que supuso un considerable avance (Anon, 1940; Szabadvary, 1992), no superado todavía. No obstante, la disolución de ácido sulfuroso se sigue usando durante mucho tiempo a pesar de la dificultad de su preparación e inestabilidad (Szabadvary & Chalmers, 1979).

Heinrich Schwarz nace en 1824 en Eisleben (Prusia) (Vesulak, n.d.), estudia primero, en la Universidad de Halle, 1843, en el laboratorio de Richard Felix Marchand (1813-1850), Editor –junto con Otto Linné Erdman (1804-1819) - del Journal für praktischen Chemie. Al año siguiente se traslada a la Universidad de Giessen donde se encuentra Liebig, y más tarde investiga sobre los ácidos grasos en Berlin, en el laboratorio de Wilhelm Heinrich Heintz (1817-1880), que había realizado su Tesis Doctoral bajo la dirección de Heinrich Rose, en 1844. Marcha a Paris en 1848 al laboratorio de Pelouze para continuar su formación, asistiendo también a las conferencias de Payen y de Dumas. Es allí donde adquiere familiaridad con los métodos volumétricos de análisis (Szabadvary, 1992, p. 239) y a su regreso a Alemania continúa trabajando en este campo. En 1849 es "Privat Dozent" en química técnica por la Universidad de Breslau, donde publica su libro y desarrolla sus métodos, de los que el uso del tiosulfato sódico es el más importante. Desde 1855 ostenta posiciones destacadas en distintas empresas, embarcándose en la fabricación de vidrio (Inglaterra), de vidrio y cerámica con arcilla refractaria (Zarow), y en la fundación de una gran industria de photogen (Sajonia); el photogen o parafina se obtiene por destilación del carbón y se utiliza como lubricante, o iluminante. Crea una oficina técnica en Wroclaw, a través de la cual entra en contacto con numerosas plantas de carbón industrial. Profesor de la Universidad de Breslau en 1857. Profesor en la Universidad de Graz en 1865, puesto en el que permanece hasta pocos meses antes de su muerte.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXVI. Bandes drittes Heft.

**Ueber eine volumetrische Methode von sehr all-
gemeiner Anwendbarkeit;**

von R. Bunsen.

Der analytischen Chemie kann mit Recht der Vorwurf gemacht werden, dafs sie sich in neuerer Zeit vorzugsweise der Gewichtsanalyse zugewandt und die Ausbildung der volumetrischen Methoden fast ganz vernachlässigt hat. Der Grund davon scheint in dem Umstande zu liegen, dafs die meisten der bei dem massanalytischen Probirverfahren üblichen Methoden wenig geeignet sind, den strengeren Anforderungen wissenschaftlicher Schärfe zu genügen, und dafs fast jede dieser Bestimmungen ihre eigenen, oft nichts weniger als einfachen Vorbereitungen erfordert, die sich nur in den wenigen Fällen lohnen können, wo es sich um zahlreiche Wiederholungen einer und derselben Arbeit handelt. Ein erheblicher Gewinn für die Wissenschaft ist daher von der volumetrischen Analyse nur dann zu erwarten, wenn es gelingt, den vielen einzelnen weniger genauen Methoden dieser Art eine einzige von gröfserer Schärfe zu substituieren,

Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI. Bd. 3. Heft.

18

Digitized by Google

FIG. 35. Trabajo seminal original de Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) sobre la iodometría, publicado en los Liebigs Annalen der Chemie

GALERIE HERVORRAGENDER ÄRZTE UND NATURFORSCHER.

ROBERT WILHELM BUNSEN.



R. W. Bunsen

Beilage zur Münchener medicinischen Wochenschrift.
Verlag von J. F. LEHMANN in München.

FIG. 36. Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899). Edición: Munich, J.F. Lehmann. Técnica: impresión fotomecánica (similigravure)

<http://www2.biusante.parisdescartes.fr/img/?refphot=CIPB0643>

La double réfraction est énergique, et la bissectrice est l'axe d'élasticité optique maximum.

La dispersion des axes optiques correspondants aux différentes couleurs se mesure facilement par un procédé déjà décrit dans une autre occasion (1), au moyen d'une plaque mi-partie, artificiellement hémitrope autour de la face h' . On ne l'a, d'ailleurs, estimée ici qu'approximativement, à l'aide d'un verre rouge et d'une solution de carbonate de cuivre ammoniacal.

La dispersion des axes optiques, ou, pour parler plus exactement, la dispersion des axes d'élasticité se manifeste à divers degrés dans tous les cristaux obliques; et, soit dit en passant, cette propriété générale prouve combien il serait inutile de chercher à mettre en rapport la direction des axes d'élasticité et celles des axes cristallographiques, toutes les fois que ceux-ci ne sont pas des lignes de symétrie; en effet, aucune coïncidence ne saurait avoir lieu en même temps pour les différentes couleurs.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur une **Méthode volumétrique d'une application très-générale;**
par **M. Bunsen** (2).

La méthode volumétrique, qui fait l'objet de ce travail, peut s'appliquer dans un grand nombre d'analyses, dans lesquelles on cherche à réduire ou à oxyder les substances qui doivent être dosées. Le principe sur lequel elle se fonde consiste à mettre en liberté une quantité d'iode équivalente à la substance que l'on veut déterminer, et à doser cet iode

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XXXIII, page 391.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, tome X, page 265.

FIG. 37. Extracto del trabajo seminal de Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) sobre la iodometría, realizado por Adolphe Würtz, y publicado en los anales de química y física.



FIG. 38. Estatua de bronce de Robert Wilhelm Eberhard Bunsen (1811-1899) en Heidelberg.
Escultor: Herman Volz (1847-1941), de Karlsruhe



FIG. 39 y FIG 40. Esculturas de piedra que flanqueaban el monumento a Robert Bunsen, alegorías del dormir y del despertar de la ciencia

Pelouse, Fig. 41, trabajó primero como asistente de laboratorio de 1827 a 1829 en la Fère, una farmacia de París, y después en la farmacia del hospital Salpêtrière en París. Conoce por accidente a Gay Lussac, lo que cambia el curso de su vida, al ofrecerle una plaza (Rocke, 2001) en su laboratorio privado de “El Arsenal”, lo que solo ocurre (Mitchel, n.d., p. 4) con Liebig y Leopold von Buch (1774-1883). En el laboratorio de Gay Lussac su amistad queda ligada a Liebig. Asistente de Gay Lussac, Prof. Univ. Lille, Ecole Polytechnique, Director de la Casa de la Moneda (miembro de la Academia de Ciencias en 1837), determina los pesos atómicos de varios elementos con gran exactitud, y prepara en 1838 la nitrocelulosa, que Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) verifica que es altamente explosiva (Martin y Colombi, 1992), dando comienzo a la era de los explosivos. Pelouze uno de los farmacéuticos franceses que más contribuyó (Arnaud, 2015) a la evolución de la química orgánica en el siglo XIX.

Pelouze, discípulo y heredero de Gay Lussac, le sustituye como era de esperar en el Consejo Administrativo de Saint-Gobain, en 1852, y en el cargo de asesor científico. Miembro de la Academia de Francia, Profesor del Colegio de Francia, publica con Edme Frémy, administrador de Saint Gobin, un tratado de química analítica que haría historia (varias ediciones hasta 1865). Frémy (1814-1894) comenzó su carrera (Farber, 1972) como asistente de Pelouze en la Escuela Politécnica a quién sucedió como profesor en 1846. Cuando Gay Lussac fallece en 1850 se convierte en profesor del Museo de Historia Natural (antiguo Jardín du Roi), siendo elegido Director del mismo, tras la retirada de Chewreul en 1879. Coautor con Pelouze del Tratado de Química General, 6 volúmenes, París, 1854-57. Muchos químicos se formaron en el laboratorio privado de Pelouze (Rue Guénégaud), entre ellos Claude Bernard y Charles Gerhardt (Rocke, 2001, p.83). Pelouze, siendo “répétiteur” de Gay Lussac en la Politécnica, conoce a Liebig cuando éste retorna a París en 1828, y entra en contacto con Dumas que había sido “répétiteur” de Thenard. Pelouze realiza una estancia en el laboratorio de Liebig en Giessen en 1836, donde llevan a cabo investigaciones conjuntas.



FIG. 41 Jules Théophile Pelouze (1807-1867). Photographeur: Lafosse, en 1865. Imp. Photomécanique photogravure. Banquet d'images IU Santé de Pharmacie. Gallica.

http://www.biusante.parisdescartes.fr/histmed/image?impharma_fi010x097

Ya Pelouze miembro de la Academia de Ciencias (sustituyendo a Deyeux) y Profesor de Química del Colegio de Francia, y gracias a su mediación, Bunsen asiste como libre oyente a las conferencias de la Escuela Politécnica, durante su estancia en París, donde hizo amistad con Jules Victor Renault y Reiset. El médico Renault, más adelante, profesor de la Escuela Politécnica, invita a Marcelin Berthelot a entrar en el laboratorio privado de Pelouze, en la calle Dauphine (Chaigneau, 1992, p.7). Pelouze funda el laboratorio en 1846, y llega a convertirse en la escuela de química más importante de Francia, en la que se forman un elevado número de estudiantes. La estancia de Berthelot en el laboratorio de Pelouze marcó profundamente su carrera. El laboratorio disponía de varias salas, las más grandes destinadas a los trabajos colectivos. Acogía a unos 30 jóvenes de las zonas industriales del Norte y del Este de Francia, que abonaban una cuota mensual de 100 a 150 francos.

En 1852 renuncia a todos sus cargos y se retira de la vida pública, al contrario que “l’être suprême” (Rocke, 2001), como apodaban los estudiantes a Dumas. No obstante, prosigue las investigaciones que había comenzado en 1846. Trabaja con materiales explosivos tales como el algodón pólvora y otros nitrosulfatos. Un estudiante italiano suyo Antonio Sobrero (1812-1888) descubre la nitroglicerina en 1847, y otro estudiante, sueco, Alfred Nobel, es quien eleva el descubrimiento a las más altas cotas, en la forma de explosivos comerciales, incluyendo la dinamita. Pelouze fue una fuente de inspiración para muchos estudiantes. Miembro del Consejo Municipal, trabajó en la transformación de la capital bajo el Segundo Imperio. Su nombre es uno de los 72 inscritos en la Torre Eiffel (junto a los de Ampere, Chaptal, Chevreul, Dumas, Dulong, Gay Lussac, Lavoisier, Morin, Regnaul, Seguin, Thenard, Wurtz, etc). Desde 1864 hasta su muerte vive con su esposa Margarita en el Chateau de Chenonceau.

La valoración iodométrica directa de cobre es propuesta por de Haen (1854). La sal cúprica es reducida a ioduro cuproso en exceso de ioduro de potasio con la liberación de yodo en cantidad equivalente a la de cobre reducido. Bajo condiciones apropiadas la reducción es completa y se obtienen resultados exactos. El método es mencionado al año siguiente por Mohr con la modificación (Gooch y Heath, 1907) sugerida por Schwarz de determinar el yodo libre con tiosulfato de sodio en lugar de con ácido sulfuroso. En la 3ª edición francesa, traducción de la 6ª alemana del tratado de Mohr (1888, p. 304), se expresa

“Si l’on ajoute de l’iodure de potassium dans une dissolution d’un sel de bioxyde de cuivre, il se précipite du protoiodure de cuivre (Cu^2I^2) sous forme d’une poudre d’un blanc sale et il y a de l’iode mis en liberté qui se dissout dans l’excès d’iodure de potassium



C’est sur cette réaction que *de Haen* (Liebig’s Annalen, XCI, 237) a basé son procédé de dosage du cuivre. Il faisait usage d’une dissolution d’iode et d’une dissolution d’acide sulfureux que nous remplaçons par la

solution d'hyposulfite, bien préférable. La mise en liberté de l'iode tient bien moins à son manque d'affinité pour le cuivre qu'à l'insolubilité du protoiodure de cuivre, d'où il résulte que la moitié de l'iode reste en dehors de la combinaison. Il faut évidemment qu'il n'y ait pas de substances autres capables de précipiter l'iode de l'iodure, telles que l'oxyde de fer, le chlore, les composés nitreux ; il ne faut pas non plus que les liqueurs soient trop étendues, sans quoi le protoiodure de cuivre qui est un peu soluble se combinerait avec la seconde moitié de l'iode."

Eugen de Häen (1835-1911), químico alemán, estudia en Heidelberg bajo la supervisión de Bunsen y Kirchhoff, y trabaja posteriormente en varias factorías químicas antes de fundar la suya propia en 1861, primero en Linden, después en List, localidades próximas a Hannover, y más tarde en 1902 se desplaza a Seelze, al este de Hannover, por motivos logísticos (ferrocarril y canal). La firma fundada en 1814 en Berlín por el boticario Johann Daniel Riedel (1786-1843) se expande, adquiriendo la compañía de Eugen de Haen en 1923. Centrada en la fabricación de productos químicos emplea a 1800 personas y es conocida desde 1943 como Riedel de Haen AG, antes de convertirse en una compañía subsidiaria de Cassella en 1955, aunque nunca ha dejado de producir en Seelze (Aftalion, 2001, pp 188-189).

La reacción de reducción de Cu(II) a Cu(I) se ha utilizado en la determinación de azúcar. El exceso de Cu(II) tras filtrar el precipitado de óxido de cobre(I), se determina de forma apropiada. Becquerel (1831) describe la detección de azúcar en una sal de cobre, y algo más tarde Barreswill convierte esto en un método analítico, que a pesar de algunos inconvenientes, recibe la medalla de plata y un premio de 1000 francos de la "Société d'Encouragement" (Peligot, 1844, p. 304)

"Malgré ces restrictions nécessaires, le procédé de M. Barreswill, tel qu'il est, peut rendre déjà des services importants à la science et à l'industrie ; il n'est pas douteux, d'ailleurs, qu'il doive se perfectionner entre les mains des chimistes qui seront appelés à en faire usage. En conséquence, le conseil d'administration accorde à M. Barreswill une médaille d'argent et une somme de 1,000 fr. prise sur les 3,000 fr. qui avaient été offerts à l'auteur d'un procédé saccharimétrique plus parfait et d'une application plus générale. Il a décidé, en outre, que la question serait maintenue au concours pour 1845, en réduisant à 2000 f. la valeur du prix proposé "

Charles-Louis-Arthur-Barreswill (1817-1870) estudia química en París, teniendo en primer lugar como profesor a Robiquet, farmacéutico y miembro de la Academia de Ciencias desde 1833. A continuación es alumno de Antoine Bussy (1794-1882), que fue director de la Escuela de Farmacia de París. Pero es sobre todo bajo la dirección de Pelouze cuando Barreswill desarrolla todas sus cualidades en el campo de la química, primero como estudiante, llegando más tarde a ocupar la plaza de Jefe del Laboratorio de Pelouze, de la calle Dauphine. Con Ascanio Sobrero, que como hemos visto fue también alumno de Pelouze, publica "Appendice à tous les traités d'analyse chimique". Colabora asimismo con Claude Bernard.

A pesar de su importante obra científica, Barreswill desarrolla funciones modestas, y llega a ser profesor de la Escuela Superior de comercio de París. La segunda etapa de su carrera la dedica a las aplicaciones industriales de la química. En el ámbito analítico su nombre va ligado (Peligot, 1844, pp 301-302) al del licor cupropotásico

“S’agit-il de trouver la quantité de sucre cristallisable qui existe dans un liquide, à l’exclusion de tout autre produit organique; on prépare d’abord une dissolution titrée alcaline d’oxyde de cuivre, en mettant en contact du sulfate de cuivre, de tartrate neutre de potasse et de la potasse caustique. On obtient ainsi un liquide d’un bleu intense qui, étant filtré, se maintient clair et limpide pendant longtemps. Cette dissolution est la liqueur d’épreuve dont on commence par fixer le titre, en recherchant combien il faut d’une liqueur faite avec un poids connu de sucre candi pur et sec et porté à ébullition, après l’addition de quelques gouttes d’acidesulfurique, pour décolorer exactement un volume déterminé de la liqueur d’épreuve”.

que Rayer introduce con el nombre de « líquido azul de Barreswill », en la investigación sistemática de la diabetes. El método fue pronto utilizado por otros investigadores, y ha sido objeto de numerosas modificaciones.

Herman von Fehling (1812-1885) modifica en 1848 el reactivo de Barreswill proponiendo una nueva formulación: hidróxido de sodio, sulfato de cobre(II) y tartrato de potasio (Fehling, 1849), con objeto de establecer una relación cuantitativa entre el azúcar de partida y el precipitado de óxido de cobre(I) formado. Fehling establece que 1 átomo de saccharum uvae reduce 10 átomos de cobre. La identificación de Fehling con el reactivo está basada en sus tres publicaciones (Rosendel, 1999, p. 160) sobre la detección cuantitativa de azúcar en la orina, aunque para Szadbavary (1992, p. 234), esta contribución no es lo suficiente como para garantizar que el método lleve su nombre, como así ha ocurrido.

Fehling comienza su formación en 1827 en el laboratorio del boticario Franz Friedrich Kindt en Lübeck, su ciudad natal. De 1832 a 1835 trabaja en una botica de Beremen, propiedad de Georg Christian (1793-1869), hermano de Kindt. Acude a la Universidad de Heidelberg con la intención de estudiar farmacia, y deriva hacia las ciencias naturales y la química. Asistente de Leopold Gmelin (1788-1853) se doctora en 1837, y marcha a Giessen, donde es preparador de Liebig. En 1838 trabaja con Dumas en París, y en el laboratorio de la Moneda. Por recomendación de Liebig obtiene una cátedra de química en el Politécnico de Stuttgart, posición que mantiene durante 45 años. Fue durante muchos años miembro del comité de revisión de la Farmacopea Germana.

El gran uso del ioduro de potasio en medicina junto a su elevado precio era la causa de que se adulterara con otras sales menos valiosas por lo que hacía falta disponer (Berthet, 1846, p. 187) de un método seguro y rápido para su determinación,

acudiéndose a la puesta a punto de un método volumétrico (dada la lentitud de los gravimétricos), haciendo reaccionar el ioduro con el iodato en medio ácido

“Le grand usage de l’iodure de potassium en médecine, son prix très élevé, ont conduit peu à peu à y mêler plusieurs autres sels de moindre valeur, tels que sulfates, chlorures et bromures.

La lenteur d’une analyse chimique qui repose sur des pesées et l’obligation où l’on était d’y avoir recours pour reconnaître la fraude faisaient que le plus souvent elle passait inaperçue.

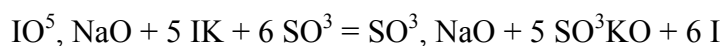
J’ai cherché un moyen qui fût très-prompt et en même temps exact pour le dosage de cet iodure, et je me suis arrêté à la réaction si nette d’un iodate alcalin sur cet iodure, en présence d’un acide. On sait, en effet, qu’il y a, dans ce cas, décomposition des deux sels et précipitation de tout l’iode.”

Berthet (1846, p. 189) explica la reacción como sigue

“... Quand on verse de l’iodate dans l’iodure, il se produit de l’iodé qui se redissout dans l’iodure non attaqué, et il forme ainsi un iodure bi-ioduré; il arrive un moment où l’iode ne peut plus se dissoudre et tend alors à se précipiter, c’est ce qui trouble la liqueur; on trouve que, pour arriver à ce point, il a fallu un peu moins d’un équivalent d’iodate pour dix équivalents d’iodure, et que l’on est presque à moitié de la décomposition réelle.

Plus tard, quand la précipitation est complète, on a un rapport des plus simples d’équivalent à équivalent, c’est-à-dire que pour cinq équivalents d’iodure il faut un équivalent d’iodate.”

L’équation, du reste, est facile à établir: l’acide iodique cède son oxygène au potassium de l’iodure, et l’iode des deux sels se sépare :

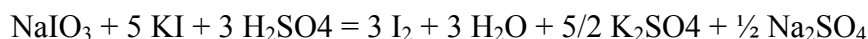


Tous les résultats numériques de la réaction n’ont éprouvé aucune variation sensible par des mélanges de sulfates, de chlorures, de bromure, même dans des proportions de 30 à 40 pur 100.”

Cuando se añade iodato de potasio a una disolución de ioduro en medio ácido sulfúrico, se libera yodo, y por cada 5 átomos de ioduro se consume 1 átomo de yodo. En términos modernos, y en forma iónica



y en forma molecular



Berthet (1846, pp 191-192) aplica el método a varias muestras comerciales, encontrando porcentajes del 90%, a pesar de su buen aspecto, presentando en cambio una muestra obtenida y suministrada por un colega una pureza elevada, del 99 %

“Plusieurs iodures du commerce ont été analysés par ce moyen iodométrique, et je n’ai pas tardé à reconnaître qu’il existait une grande différence dans leur pureté. Quelques-uns, malgré leur aspect physique très-beau, la forme cubique effleurie de leurs cristaux, n’accusent guère que 90 p. 100 d’iodure réel. Celui que m’a paru le plus pur de tous est un iodure en petite lames transparentes, très-blanc, que je dois à l’obligeance de M. Quesneville, et qui provenait de sa fabrication courante. Cet iodure marque 99 pour 100 ; c’est dire qu’il est presque chimiquement pur.”

El empleo de una disolución patrón de tiosulfato de sodio, aunque común, era un problema, ya que las sustancias usadas hoy día no eran disponibles entonces en un estado suficiente de pureza. Durante mucho tiempo la única forma posible de estandarización era el uso del yodo, cuya purificación era complicada e inconveniente. El uso de biodato de potasio, introducido por Karoly Than (1834-1908) (Figs. 42 y 43) suministra un modo mucho más simple (Than, 1860, 1890) de estandarización.

La investigación sistemática y organizada de la química en Hungría comienza con Than, figura destacada que adopta métodos educacionales de Occidente. Natural de Óbese (Hungría, hoy Serbia) a los 15 años se alista en el ejército húngaro durante la revolución de 1848-49. Tras la derrota sufrida, se interrumpe (Pallo, 2000, p. 375) el proceso de “Magyarization”, y por orden del emperador, el lenguaje de la enseñanza vuelve a ser de nuevo el alemán. El uso del húngaro en las cuestiones oficiales se consideró un acto revolucionario hasta 1860, fecha en la que el emperador Francisco José promulga un decreto permitiendo su reintroducción en las escuelas. Than se emplea como aprendiz de farmacia en varias ciudades húngaras, ya que al concluir la guerra su madre había muerto y su padre se había arruinado financieramente. Uno de los farmacéuticos le ayuda a completar sus estudios en la escuela secundaria de Szeged. Acude becado a la Universidad de Viena, a estudiar farmacia en la Facultad de Medicina, aunque se pasa a la de Artes Liberales, para estudiar química. En 1858 concluye su doctorado, bajo la dirección del químico orgánico Josef Redtenbacher (1810-1870), con quien había estudiado en Praga, Theodor Wertheim (1820-1864) (antecesor de Than en Budapest).

A continuación, Than estudia en Heidelberg química, principalmente con Bunsen (aunque también física con Kirchhoff y matemáticas con Cantor), y también en París, con Charles-Adolphe Wurtz (1817-1884), donde contacta con los químicos franceses. De retorno a Viena se convierte en asistente de Redtenbacher y se orienta hacia la química-física y hacia la gasometría. En 1860 es nombrado profesor de la Universidad de Budapest, sucediendo a Theodor Wertheim (1820-1864), que marcha a la Universidad de Graz, al ser austriaco y carecer de la necesaria fluidez en la lengua húngara (Pallo, 2000, p. 376), que se reintroducía ese mismo año en las universidades húngaras.



FIG. 42. Karloy Than (1834-1908). Museo Nádasi András de materiales didácticos para ilustrar el aprendizaje de la Química; http://www.tanszertar.hu/eken/2007_02/na_0702.htm



FIG. 43. Juego de pesas (izquierda) y mercurio (derecha) de Than Karoly (1834-1908). Museo Nádasi András de materiales didácticos para ilustrar el aprendizaje de la Química; http://www.tanszertar.hu/eken/2007_02/na_0702.htm

Than fue recomendado para el puesto por Bunsen, Redtenbacher, y el propio Wertheim, quien cuando retorna a Viena habla muy bien y con mucha reverencia de las capacidades de Than. En 1872, año en que contrae matrimonio con Ervina Kleinshmidt (y del que vienen 5 hijos), Than crea el primer Instituto de Química en la “Pest University” de Budapest, que adquirió fama en toda Europa. Than, miembro de la Academia de Ciencias de Hungría, de la que llegó a ser Vicepresidente (Presidente de la sección de matemáticas y ciencias naturales durante 25 años) representa un papel importante en el desarrollo de la química en las universidades húngaras, siendo un referente para muchas generaciones de químicos, médicos y farmacéuticos. Sus resultados se tomaron en cuenta en otras instituciones de Europa y de Estados Unidos.

Than fue una pieza clave en la fundación de la revista húngara de química “Magyar Chemiai Folyóirat” (Kauffman, 1989), contribuyendo incluso con fondos de su propio peculio personal. Vicepresidente de la Sociedad Húngara de ciencias naturales de 1862 a 1872, y Presidente, de 1872 a 1880. Fue miembro de la Casa Superior del Parlamento. El nuevo edificio de química en Trefort Garden, que todavía se encuentra en uso, puede considerarse como su último trabajo. Muere muy pronto tras su retiro, concediéndosele el título de Baron (Szabadvary, 1976, pp 298-299).

Fue editor de las dos primeras farmacopeas (Than, 1871, 1883) húngaras. A Than se debe también la introducción del bicarbonato de potasio como estándar para acidimetría y alcalimetría (Than, 1889). Khan recomienda, ya en 1865, antes de publicarse la teoría iónica de Arrhenius, que los resultados de los análisis no deben expresarse en forma de sales (Szökefalvi-Nagy y Szabadváry, 1966), sino en función del porcentaje de cada constituyente. Este procedimiento sólo se adopta en la práctica general tras recomendación de Ostwald, quien en su segunda edición de la obra “Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie” agradece la anterior sugerencia de Khan. Los métodos de análisis de gases de Than eran precisos y los de análisis volumétrico fueron internacionalmente reconocidos y aceptados.

Than (1897, 1898, 1906) redacta la obra “Elementos de química experimental” obra magna para la que había recogido información durante 25 años. Szabadvary y Szökefalvi-Nagy (1972) comentan

“Had this book not been published in Hungarian but in a better-known language, it would surely be recorded among the greatest books in the history of chemistry”

La primera parte de la obra (Pallo, 2000, p. 376), influenciada por los “Allgemeine Chemie” (Química General) de Wilhelm Ostwald, estaba dedicada a la química-física, y cubría los temas fundamentales, valencia y equivalente, composición química, mecánica química (cinética y afinidad), y energética (termodinámica), termoquímica, electroquímica... Al final de la misma se recogía un bosquejo de la historia de la química y de la literatura química contemporánea. En la segunda parte se describían los elementos con detalle, clasificándolos en metales y no metales. En la tercera, se mostraba un resumen preciso de los compuestos inorgánicos, siguiendo un sistema propio, basado en el principio de analogía (Pallo, 2000, p. 376) entre los diferentes grupos de compuestos que son

“equally composed and have similar chemical features”

Than (1885, 1898) también escribió un “practicum” para estudiantes de farmacia que contenía los elementos de análisis cualitativo y cuantitativo, y otro libro sobre análisis químico con una introducción teórica y una descripción de las reacciones químicas.

Tras el bióxido de potasio se utilizan ácido iódico (Riegler, 1896) y más tarde iodato de potasio (Topf y Grögerm 1890), en la estandarización del tiosulfato de potasio.

Un método conocido y aplicado para la determinación de ácido crómico consiste en calentar el cromato con ácido clorhídrico concentrado, pasando el cloro desprendido a través de una disolución de yoduro de potasio, midiendo a continuación el yodo formado con una disolución 0,1 N de tiosulfato de sodio. La destilación del cloro es a la vez engorrosa e innecesaria (Zulkovsky, 1968, p. 352), ya que el ácido crómico se reduce con facilidad en presencia de yoduro de potasio. Si se añade una disolución de dicromato

potásico a otra de ioduro de potasio no se percibe reacción alguna. Sin embargo, al añadir gota a gota ácido clorhídrico el resultado es la aparición inmediata de yodo, que se disuelve dependiendo de la cantidad de ioduro de potasio en el medio, o se deposita en forma de polvo. Zulkovsky (1968, pp 351-352) expresa esto de la forma

“Es ist eine längst bekannte und vielfach geübte Methode, die Chromsäure in der Weise zu bestimmen, dass man das betreffende Chromat mit concentrirter Salzsäure erhitzt und das entweichende Chlor in eine vorgelegte Jodkaliumlösung leitet. Das ausgeschiedene Jod wird durch eine Zehntel normallösung von unterschwefligsaurem Natron gemessen, deren Menge zugleich das Maass für die Quantität der Chromsäure bildet.

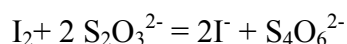
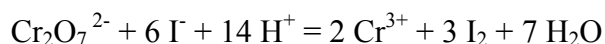
Ich habe gefunden, dass die jedenfalls umständliche Chlordestillation vollkommen überflüssig ist, weil die Chromsäure in wässriger Lösung durch Jodwasserstoff mit Leichtigkeit reducirt wird. Giebt man zu einer Lösung von Kaliumbichromat eine genügende Menge Jodkalium, so ist keine Reaction wahrzunehmen, fügt man jedoch Salzsäure tropfenweise zu, so entsteht sofort eine Ausscheidung von Jod, welches je nach der Quantität des Jodkaliums, gelöst bleibt oder auch in Pulverform abgeschieden wird.”

El proceso químico se puede expresar por la siguiente ecuación:

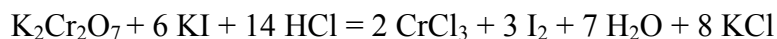


Resulta posible entonces una nueva determinación iodométrica de ácido crómico y sus sales, ya que la cantidad de yodo formado se puede determinar con facilidad con la ayuda de tiosulfato sódico.

En términos modernos, en forma iónica



o en términos moleculares



Un peso fórmula de dicromato potásico origina 3 moles de yodo que requieren 6 moles de tiosulfato de sodio. Luego 1 mol de tiosulfato se corresponde con 1/6 mol de dicromato, por lo que una disolución 0,1 N de tiosulfato, que contiene 24,819 g de la sal pentahidratada por litro ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$) se corresponde con 1/60 mol de dicromato, esto es $294,185/60 \text{ g} = 4,903 \text{ g}$, teniendo en cuenta los pesos atómicos actuales. El punto final viene dado por la desaparición del intenso color azul que forma el yodo con el almidón en presencia de cloruro; el color de la disolución pasa al de la sal de cromo(III), verde. El establecimiento por Zulkovsky (1868) de que bajo ciertas condiciones experimentales el dicromato de potasio reacciona estequiométricamente

con yoduro de potasio fue un importante descubrimiento en iodometría, al abrir la posibilidad a las aplicaciones analíticas de las oxidaciones con dicromato. Algunas sustancias orgánicas pueden oxidarse o descomponerse con dicromato, por lo que a partir de la cantidad de dicromato consumido puede encontrarse la cantidad de sustancia orgánica analizada. Resichauer (1862) fue el primero en aplicar el método para la determinación de alcoholes metílico y etílico. El exceso de dicromato se determinaba con sulfato de Fe(II) y permanganato.

Los estudios regulares de farmacia en Hungría (Janos, 1971) comenzaron en 1770 con la fundación de la Facultad de Medicina en la “Nagyszombat University”. Los primeros graduados en farmacia datan de 1771. El número de estudiantes creció de forma gradual; en los primeros años académicos eran 4-7, después 8-12, y más tarde, en 1786, el número llegaba ya a 24. En los años 30 del siglo pasado su número era de 70-80, y después de 1945 unos 150-160 estudiantes cursaban farmacia en la Universidad, y en la actualidad unos 120. Al principio se impartía un curso a los estudiantes de farmacia, y más tarde estos cursos tenían 2 años académicos de duración y más adelante 4. Esta relativamente corta formación universitaria suministraba una buena base para la futura profesión de los estudiantes de farmacia y muchos de ellos podían acrecentar notablemente sus conocimientos si lo deseaban. Entre ellos hubo muchas figuras sobresalientes, que llegaron a adquirir fama mundial como científicos, incluso como artistas. Muchos fueron honrados con premios académicos y contratados en diversas universidades desempeñando (Janos, 1971; Majoros y Mazák, 2010) una actividad científica y didáctica excelente.

Lajos Winkler (1863-1939), Figs. 44 y 45, es una de las grandes personalidades de la química analítica en Hungría. Nace en Arad (de una familia de nueve hermanos), donde es aprendiz de farmacia. Estudia farmacia en Budapest, y tras graduarse permanece en la Universidad como asistente de Khan. Tras la muerte de éste, el Instituto se divide en dos partes, encargándose Winkler de la cátedra de analítica (la otra, era la de farmacología). Director del primer Departamento de Química de la Universidad de Budapest durante más de 25 años. Winkler, al contrario que Than, su maestro, no participó de forma regular en el trabajo de sociedades científicas. Aparece de cuando en cuando entre los editores de revista, aunque no de forma duradera. Celoso de su tiempo, se guardaba de invertirlo en obligaciones relacionadas con la vida pública y social científica. Trabajaba de noche (de 6 p.m. a 6 a.m.) porque (Vamos, 2006, p. 286)

“during the day a man of an institute is unable to work, being troubled all the time”.

Impartía las clases de 2 a 3 p.m., dedicándose de 3 a 6 p.m. a los asuntos de gestión del Instituto. Era considerado raro por su modo de vida, aunque confiesa a un discípulo

“I am not as crazy as I look, moreover, I am not crazy at all, I only play the crazy man otherwise they would not let me live”



FIG. 44. Lajos Winkler (1863-1939)

Az egyetemi gyógyszerészképzés kialakulása és fejlődése

<http://mek.oszk.hu/02100/02185/html/993.html>

(La formación y el desarrollo de la formación universitaria farmacéutica)

Como resultado de su dedicación publica 242 trabajos, 150 de ellos en alemán, en las revistas de más alto “standing” (Bizottsag, 1963, pp 85-89; Szabadváry, 1975). Winkler abrió nuevos horizontes en química analítica, destacando sus aportaciones (Schulek, 1963) en gravimetría de elevada precisión, análisis de aguas y de gases, y de productos farmacéuticos. Los métodos que elabora se resumen en “Diechemische Analyse” (1931-1936, Stuttgart). Advierte la importancia de mantener estrictamente las condiciones experimentales prescritas en todos los métodos reproducibles. La aplicación del principio de reproducibilidad, en química analítica (y otras ciencias), constituye uno de sus objetivos más importantes. Obtiene resultados analíticos importantes con unos medios muy escasos y limitados. La mayor parte de sus trabajos originales trata sobre la determinación de oxígeno en agua, índices de yodo y de bromo, absorción de amoníaco en disolución de ácido bórico, y determinación de cloro y yodo en agua.

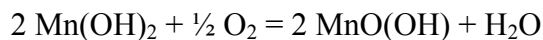
Winkler escribió varios libros, la mayor parte de ellas en alemán, describiendo principalmente sus propios métodos. Su Handbbok acerca de las investigaciones químicas de laboratorio fue internacionalmente reconocido. También escribió la sección de análisis de aguas en la edición final del Handbook analítico técnico de Lunge-Berl. Winkler fue uno de los mayores exponentes del análisis clásico, probablemente el más completo de los científicos, en su época, en este campo. Tenía cierta aversión por los métodos físico-químicos de análisis, posiblemente porque consideraba a la química analítica como un arte antes que una ciencia, y opinaba que las artes no pueden someterse a automatización. Sostenía que de cara a obtener resultados, es necesaria una cierta cantidad de equipo básico, al igual que un sastre necesita una máquina de coser, pero incluso el equipo más fino no puede sustituir la destreza y la inteligencia de un químico experto. Miembro correspondiente de la Academia de Ciencias de Hungría en 1896, y numerario en 1922. En 1933 contrae una neumonía y septicemia, de la cual nunca se recupera completamente, empeorando gradualmente su salud, falleciendo en 1939.

Winkler, a la edad de 25 años, mientras realiza su tesis doctoral sobre la determinación de oxígeno en agua “A vizben felodott oxigén meghatározása”, desarrollando un método de determinación de oxígeno disuelto en agua, todavía en uso (Simon, 1998, p. 222). El método se conoce como determinación iodométrica de Winkler. Utiliza como reactivo cloruro de manganeso en medio alcalino, en lugar del sulfato de hierro(II), recomendado por Mohr. Elimina la acción oxidante del aire y lleva a cabo el resto de la operación en recipiente cerrado. Sus resultados no concordaban con los de Bunsen, que determinaba la capacidad del agua de absorber el aire mediante un método manométrico. Winkler estaba tan seguro de su método, que repitió las experiencias de Bunsen, encontrando de esta manera que dichos valores no eran exactos.

El método (Fig. 46) se resume en esencia en cuatro reacciones químicas. En primer lugar, se añade una sal de manganeso a la muestra objeto de estudio en disolución de ioduro alcalina, precipitando la sal como hidróxido conforme a la reacción



El precipitado se oxida rápidamente por el oxígeno disuelto en la muestra a un hidróxido de manganeso de estado de oxidación más elevado

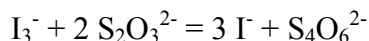


Existe cierto grado de incertidumbre acerca del estado de oxidación real del manganeso en esta reacción. Esto es irrelevante, sin embargo, dado que el manganeso es simplemente un portador de electrones entre el oxígeno y el yodo en el proceso global. La reacción que debe llevarse a cabo a pH mayor de 9, requiere tan solo de unos segundos para completarse (Jones y Mullen, 1973).

Tras la acidificación de la muestra, el precipitado de hidróxido se redisuelve, libeándose el manganeso en estado de oxidación superior, que oxida el ioduro a yodo, y en exceso de ioduro, se tiene para la reacción neta



Este paso es particularmente crítico en el método de Winkler debido a la potencial pérdida de yodo por evaporación. El yodo formado (ión triioduro) se valora a continuación con disolución patrón de tiosulfato de sodio, utilizando almidón como indicador



Al principio, Winkler utilizaba muestras de 1000 mL en las experiencias. Tras modificar y mejorar la técnica original redujo el volumen de muestra a 100 mL. Un importante requerimiento para lograr resultados correctos es usar siempre material de vidrio de ajuste (esmerilado) con tapones de vidrio, para evitar que se formen burbujas de aire durante la determinación, tapando las muestras antes de que se forme el MnO(OH).

Conviene tener en cuenta (Lindstrom et al., 1980) una serie de consideraciones:

1. La concentración de ioduro debe ser elevada para asegurar la conversión rápida y completa del yodo en ión triioduro, no volátil (un exceso siete veces superior al menos).
2. El pH óptimo para la reacción (de liberación del yodo) se sitúa entre 2,0 y 2,6. Si el sistema es más ácido, existe la posibilidad de que se oxide al aire parte del exceso de ioduro a yodo
3. Los reactivos deben ser lo suficientemente puros como para prevenir el consumo de yodo por reacciones laterales, y deben estar exentos de oxígeno molecular.
4. La transferencia de materiales debe mantenerse en un mínimo.

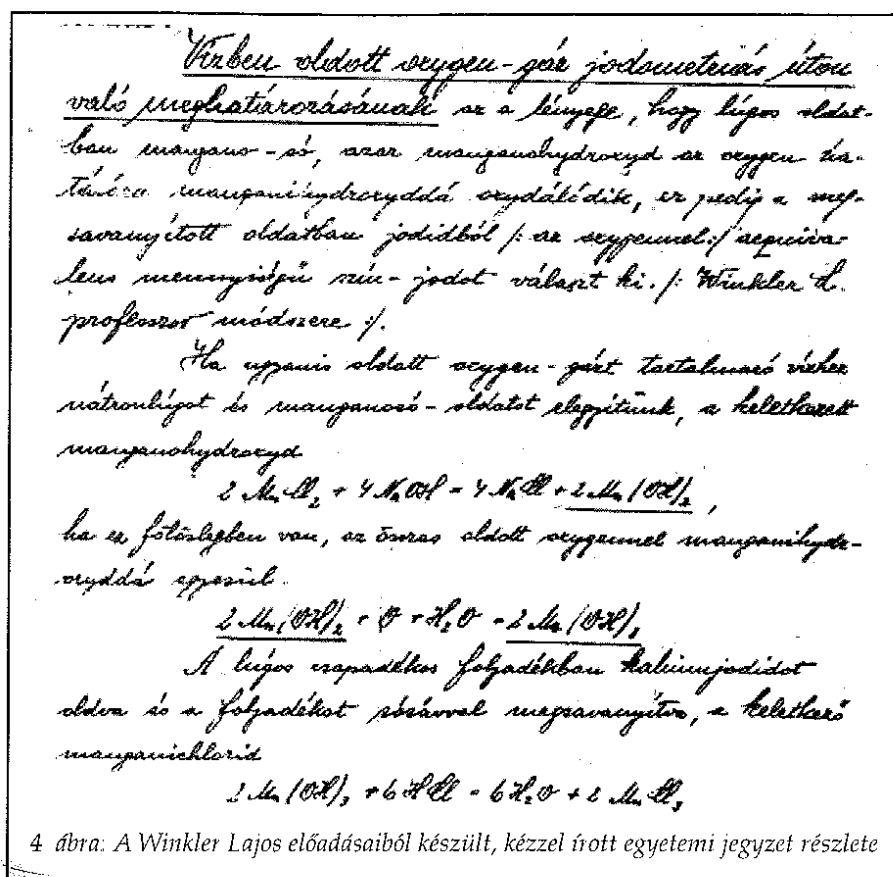
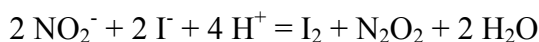


FIG. 45. Detalles manuscritos de una de las conferencias de Lajos Winkler (Majoros y Mazak, Acta Pharmaceutica Hungarica 2010, 80, 81-92, p. 85)

Desde su irrupción, hace unos 130 años, el método de Winkler ha llegado a ser un procedimiento estandar para la determinación del oxígeno molecular disuelto en agua. El método es sensible, cuantitativo y relativamente simple, puntos estos que explican su enorme popularidad a lo largo de los años. Sin embargo el método no está exento de problemas (Wong, 2012; Wong et al. 2010; Wong y Li, 2009), y entre sus inconvenientes se encuentra la necesidad de disponer de muestras relativamente grandes, el hecho de que el procedimiento es lento, y no puede utilizarse para monitorizar el oxígeno disuelto de forma continua. Varias especies disueltas interfieren con las reacciones expuestas, entre ellas, Fe(II), Fe(III), sulfito, tiosulfato, politionato, cloro, hipoclorito y compuestos orgánicos diversos.

El nitrito de las muestras de agua causa interferencia (HP Hydrology Project, 1999) al oxidar el yoduro



525. Ludwig Wilhelm Winkler: Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes.

(Vorgelegt in der k. ung. Akademie der Wissenschaften durch
Herrn Prof. C. v. Than, am 16. April 1888.)

[Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.]

Die zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes angewandten Methoden, als Bunsen's¹⁾ gasometrisches Verfahren oder die Schützenberger'sche Titrirung²⁾ mit Natriumhydrosulfit, sind ihrer schwierigen Ausführbarkeit wegen für die Praxis nicht gut geeignet.

Das von Mohr empfohlene Verfahren³⁾ mit Ferrosulfat ist wohl einfach, allein nach vergleichenden Untersuchungen verschiedener Forscher⁴⁾ ⁵⁾ ⁶⁾ nicht genügend präcis.

In Anbetracht dieser Umstände machte mich Hr. Prof. v. Than darauf aufmerksam, dass es werthvoll wäre, eine Methode ausfindig zu machen, mit deren Hülfe sich im Wasser gelöster Sauerstoff rasch und pünktlich bestimmen liesse. Mit seiner Unterstützung arbeitete ich zu genanntem Zwecke die unten beschriebene Methode aus, die wesentlich im Folgenden besteht:

Man oxydirt durch den in einer gewogenen Menge Wasser gelösten Sauerstoff überschüssiges Manganhydroxyd in Gegenwart von Alkali zu Manganihydroxyd. Hernach setzt man zur Flüssigkeit Jodkalium und Salzsäure, wobei sich eine dem gelösten Sauerstoff äquivalente Menge Jod ausscheidet. Dieses titirt man mit Natriumthiosulfat-Lösung, woraus sich die Sauerstoffmenge genau berechnen lässt.

Zur Ausführung wendet man eine ungefähr zweimal normale Manganochlorid-Lösung an (in 100 ccm 40 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Man achte darauf, dass das Manganochlorid nicht mit Eisen verunreinigt sei. Aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung scheide es höchstens Spuren von Jod aus.

¹⁾ Bunsen, Gasometrische Methoden, II. Aufl., S. 18. Zur Auskochung der im Wasser gelösten Gase construirten auch Reichardt, Jacobsen und Böhrens Apparate. Zeitschr. f. analyt. Chem. XI, S. 271 und Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XIX, S. 409.

Compt. rend. 75, 879. Bull. Soc. chim. Par. XIX, 152 und XX, 145.

³⁾ Mohr-Classen, Titrimethode VI. Aufl., S. 255.

⁴⁾ König und Mutschler, diese Berichte X, 2017.

⁵⁾ Tiemann und Preusse, diese Berichte XII, 1768.

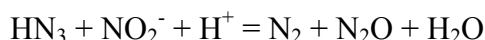
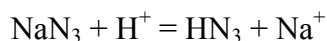
⁶⁾ König und Krauch, Zeitschr. f. analyt. Chem. XX, 259—282.

FIG. 46. Primera página del trabajo publicado por Lajos Winkler sobre la determinación de oxígeno en agua (L.J. Winkler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1888, 21(2), 2843-2854)

El N_2O_2 es oxidado durante la valoración por el oxígeno que contiene la muestra



Como resultado, se obtienen resultados erróneos elevados, y no es posible la determinación del punto final. En la modificación con azida, se añade NaN_3 con el reactivo alcalino, destruyéndose el nitrito si se encuentra presente



La importancia del oxígeno para la vida acuática se conoce desde hace mucho tiempo (Entz, 2008). Una desventaja del método es que la valoración final hay que hacerla en el laboratorio, dado el equipo necesario para llevarla a cabo. En consecuencia, en el trabajo de campo, las muestras conteniendo el $\text{MnO}(\text{OH})$ tienen que transportarse tan rápidamente como sea posible al laboratorio en vasijas cerradas, sin llegar a tardar nunca más de tres horas, para concluir el trabajo (Entz, 2008).

La determinación del número de yodo de los ácidos grasos insaturados es similar en muchos aspectos a los métodos de bromación. El primer método propuesto fue ideado por Hübl (1884), y suponía el tratamiento de la muestra disuelta en cloroformo con yodo en presencia de cloruro de mercurio como catalizador, valorándose el exceso de yodo con tiosulfato de sodio. Aunque la velocidad de adición de yodo es mucho más lenta que la de bromo, salvo uno o dos casos aislados, es el reactivo más ampliamente utilizado para llevar a cabo la determinación de la insaturación. Los resultados se expresan generalmente como los índices de yodo.

Winkler participó en la preparación de los volúmenes II-IV de la *Pharmacopea Hungarica* (Bierbrauwer-Wurts, 1976), de la que Than era Editor en Jefe. Su sentido práctico y habilidad crítica le permiten crear técnicas duraderas, en particular valoraciones colorimétricas para la determinación de metales y contaminantes en aguas.

A Winkler se debe el método más general para la determinación del índice de yodo-bromo (Szabadvary, 1992, p. 254-255). Debe notarse que la determinación de los índices de bromo fue abordada antes de que el yodo fuera usado para la determinación, pero debido a la aparición de reacciones de sustitución laterales, era muy difícil la obtención de resultados reproducibles. Las condiciones experimentales no fueron cuidadosamente examinadas por lo que se consideró que el método no era muy satisfactorio. El primer método propuesto de determinación para el índice de bromo era gravimétrico. Knop (1854) propone un método volumétrico, en el que añade una disolución de bromato de potasio patrón a las grasas fundidas, junto con el bromuro de hidrógeno, valorando el exceso de bromo por retroceso con tiosulfato de sodio hasta decoloración de la disolución. Define el índice de bromo como la cantidad de bromato de potasio en cg consumido por 1 g de grasa.

Debido a las determinaciones de yoduro y bromuro, la analítica de los halógenos ha sido considerada desde entonces en el contexto mundial como una distintiva rama de la ciencia húngara. Winkler oxida con cloro el yoduro a yodato, eliminándose por ebullición el exceso de cloro, midiéndose la cantidad de yodato (seis veces superior a la de yoduro) por iodometría. El método propuesto es por consiguiente un método de amplificación (Belcher, 1968, 1977; Belcher y Stephen, 1982; Blaedel y Bogulaski, 1978). Este principio se utiliza (Schulek, 1963, p. 425) en análisis orgánico, en los métodos microiodométricos de determinación de grupos funcionales metoxilo y etoxilo, midiendo la cantidad de CH_3I o $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$.

En 1874 Mohr usa por primera vez una mezcla de yodato y yoduro (en exceso), para determinar ácidos (Laitinen y Ewing, 1977, p. 59). Esa misma mezcla utiliza Kjeldahl en la valoración del exceso de ácido en el acabado analítico de su famoso método.

Hace unos 130 años, el químico danés Johan Gustav Christoffer Thorsager Kjeldahl (1849-1900), Figs. 47 a 49, Jefe del Departamento de Química del Laboratorio de la Fundación Carsberg de la Compañía de Cerveza Carlsberg, introdujo un método conocido más tarde bajo el epónimo de método de Kjeldahl, que básicamente se encuentra todavía en uso. Fue en la reunión de la Sociedad Química Danesa (Kemisk Forening) celebrado el 7 de Marzo de 1883. Ese mismo año, el método fue publicado en alemán en la revista "Zeitschrift für Analytische Chemie" (Kjeldahl, 1883b), y en lengua francesa y danesa en comunicaciones del Laboratorio Carlsberg (Kjeldahl, 1883b). Debido al respeto que el fundador del Laboratorio, el industrial danés Mr. J.C. Jacobsen sentía por Pasteur y por su trabajo en la industria francesa del vino (Burns, 1984), fueron también publicados extensos resúmenes en francés de los trabajos llevados a cabo en la Fundación Carsberg. También parece un extenso resumen del trabajo en Chemical News en Agosto (Kjeldahl, 1883a), por lo que el método es rápidamente adoptado. The Analyst dio primeramente detalles del método en 1885

"for the benefit of those who may have missed the original paper"
(Analyst, Ed. 1885)

aunque el método había sido previamente mencionado por Blyth en 1884, dando el nombre de Kjeldahl incorrectamente como Vijeldahl. Un periodo de tiempo sorprendentemente corto transcurre entre la aparición del método de Kjeldahl y la publicación de mejoras adicionales efectivas, tanto en Europa como en América, debido al tremendo impacto que el trabajo de Kjeldahl tuvo en otros investigadores, especialmente en Alemania. La mayor parte de las primeras contribuciones fueron discutidas por Fresenius en el "Zeitschrift", a menudo con una extensión de varias páginas. En toda la historia de la química analítica, ningún método ha sido adoptado en tan corto tiempo como el método de Kjeldahl para la estimación de nitrógeno, como ha sido indicado por Kebler en 1891 al comienzo de una anotación en la que compila las referencias sobre la estimación de nitrógeno por Kjeldahl (unas sesenta) y por otros métodos (unas doscientas).

El método de Kjeldahl fue originalmente destinado a la industria cervecera como ayuda para el seguimiento de los cambios en proteínas durante la germinación del grano y la fermentación (Kjeldahl, 1883b); cuanto más baja la cantidad de proteína en la “mush”, mayor era el volumen de cerveza producido. Fue Berzelius quien sugirió en 1883 el uso de la palabra “proteína” en una carta a Mulder porque se derivaba de la palabra griega que significa “to be in the first place”. El contenido de proteína depende estrictamente del contenido de nitrógeno orgánico total; i.e., la estructura de la proteína no interfiere en su determinación exacta, pero carece de selectividad analítica debido a que no distingue entre nitrógeno basado en proteína y nitrógeno no proteico. Casos de adulteración (i.e. adulteración de alimentos basados en proteína con melanina y compuestos no proteicos relacionados) que explotan esta vulnerabilidad analítica han sido recientemente detectados y constituyen nuevos ejemplos de problemas que datan incluso de antes de que fuera introducido el método de Kjeldahl

El contenido de proteína en un alimento se estima multiplicando el contenido de nitrógeno por un factor de conversión de nitrógeno a proteína, generalmente establecido en 6,25, que supone que el contenido de nitrógeno de las proteínas es del 16 %. No es claro quien fue el primero que preconizó su uso. Este factor de conversión general es usado para la mayor parte de los alimentos porque sus contenidos no proteicos es despreciable. Sin embargo, las proteínas puras difieren en términos de sus contenidos de nitrógeno debido a diferencias en la composición de sus aminoácidos, oscilando entre el 13,4 % y el 19,3 %; diferentes factores multiplicativos son apropiados para muestras de diferente naturaleza. El factor 5,7 se aplica para el trigo y el de 6,38 para los productos lácteos. El sistema aproximado en el que la proteína se mide como el nitrógeno total multiplicado por un factor específico domina claramente los estudios de composición de los alimentos. De hecho, la mayor parte de los valores citados para proteína en bases de datos de composición de alimentos se deriva de los valores de nitrógeno total o nitrógeno orgánico total.

El método de Kjeldahl consiste en tres etapas (Kjeldahl, 1883a,b; Saez-Plaza et al., 2013a):

1) Digestión ácida (H_2SO_4 conc.), digestión (mineralización) de la muestra conteniendo nitrógeno, en un frasco de digestión con cuello largo, causando su conversión a iones NH_4^+ . El matraz de Kjeldahl, que construyó en 1888 para simplificar el método, se encuentra todavía hoy en uso (Szabadvary, 1973; Kjeldahl, 1888a).

Kjeldahl (1883b) comentaba:

“Le principe de la nouvelle méthode consiste donc à chauffer pendant quelque temps la matière à analyser avec une forte proportion d’acide sulfurique concentré jusqu’à une température voisine du point d’ébullition de l’acide, et à oxyder la dissolution ainsi obtenue avec un excès d’hypermanganate de potasse sec en poudre“

(The principle of the new method, therefore, is to heat the substance in question for some time with a sufficient quantity of concentrated sulfuric acid, and then to oxidize the solution thus obtained with an excess of dry, powdered permanganate).

2) La transformación de NH_4^+ en iones NH_3 (neutralización con álcali) y destilación (Fig. 49) del NH_3 , que se recoge de forma apropiada en una vasija de valoración.

3) Valoración de la disolución; el amonio procedente de la destilación se recoge frecuentemente en un exceso de ácido estándar y se determina por una valoración por retroceso don disolución de álcali estándar. Una práctica más común es el uso de ácido bórico para atrapar el amoniaco.

La historia subyacente y el trabajo que condujo a la evolución del método de Kjeldahl hasta el presente estado son interesantes (Sáez-Plaza et al., 2013a). La técnica más antigua de determinación del nitrógeno (proteína) fue desarrollada por Dumas, quien introdujo en 1831 el método de combustión para el análisis de nitrógeno. El método de Will y Varrentrapp, para estimar el nitrógeno orgánico como amoniaco, que data de 1841, aunque menos generalmente aplicable, es más fácil, y fue frecuentemente aplicado hasta la publicación del método de Kjeldahl. Wanklyn, en 1868, mejora el método Will-Varrentrapp añadiendo permanganato potásico en medio alcalino para incrementar el efecto oxidativo de la cal sodada (soda lime).

Kjeldahl ideó en 1883 un método para la determinación de nitrógeno en sus estudios sobre los cambios de proteínas en granos (grain) usado en la industria cervecera, llevados a cabo en el laboratorio de la Fundación Carlsberg. Desde entonces, el análisis de nitrógeno por Kjeldahl es una medida clásica en química analítica y ha sido extensamente usada durante los pasados 130 años. La continua aparición de nuevas evidencias y novedades justifica su valoración. El método de Kjeldahl implica una digestión ácida y destilación. En el método original, se usa ácido sulfúrico solo como medio de digestión. El método de Kjeldahl se ha aplicado a casi todas las formas de nitrógeno orgánico a través de varios pretratamientos y procedimientos modificados.

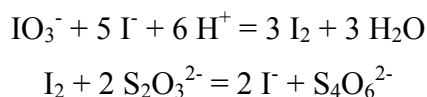
Diferentes reactivos o combinaciones de reactivos han sido usados para conseguir la descomposición de la material por el ácido sulfúrico (Saéz-Plaza et al., 2013a), que transforma cuantitativamente la materia orgánica a iones amonio. Una digestión eficiente se asocia con una serie de factores tales como digestor, temperatura de digestión, relación de ácido a sulfato potásico, catalizador, tiempo de digestión o uso de peróxido de hidrógeno. Las condiciones de la digestión se ajustan conforme a la concentración de la muestra y al tipo de material a ser analizado. El uso de un catalizador en la digestión de Kjeldahl acelera la oxidación y completa la digestión permitiendo la determinación de nitrógeno consecuente. El mercurio (su uso está declinando debido a consideraciones ambientales), selenio y cobre son los catalizadores elegidos, aunque para algunas aplicaciones el titanio ha encontrado algún uso.

El procedimiento puede definirse en términos de alícuota de muestra (macro, semimicro o micro) y por el método de ensayo del amonio generado, i.e. valoración ácido-base o acabado instrumental. Los métodos semimicro y micro han reducido considerablemente el tiempo requerido para la determinación. Tiempos de digestión cortos asociados con la máxima recuperación de nitrógeno pueden lograrse usando una metodología basada en el diseño experimental y en las superficies de respuesta, con procesos de digestión con microondas, y con la ayuda combinada del ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno sin catalizador (Sáez-Plaza et al., 2013a).

La cuantificación del amonio destilado se logra generalmente por valoración; el amoniaco es absorbido en un exceso de ácido bórico, seguido por valoración con un ácido estándar en presencia de un indicador apropiado (e.g. indicador de Tashiro: rojo de metilo al 0,1 % y azul de metileno al 0,1 %). El advenimiento de analizadores automáticos de nitrógeno por combustión en los últimos 20 años ha comenzado a reemplazar al método de digestión de Kjeldahl porque son menos laboriosos. Sin embargo, el método de Kjeldahl puede llevarse a cabo con recursos limitados; la determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl no requiere dispositivos costosos o técnicas especializadas, y es preciso y exacto (Sáez-Plaza et al., 2013a). El método de Kjeldahl se utiliza para la calibración de otros ensayos de proteínas; es todavía el método de referencia primario para el análisis de proteínas.

El método original tal como lo presentó Kjeldahl ha sido objeto de continuas mejoras. Hoy día, los sistemas de digestión ofrecen seguridad tanto desde una perspectiva personal como desde un punto de vista medioambiental. La velocidad y versatilidad del método se ha incrementado así como simplificado el procedimiento analítico entero. Un amplio rango de bloques (blocs) de digestión, unidades de destilación y autoanalizadores son disponibles hoy día. Los laboratorios cuya frecuencia de uso del análisis de nitrógeno por Kjeldahl no justifican la compra y mantenimiento de un equipo automatizado pueden beneficiarse de la aplicación de los métodos manuales. La determinación del contenido de nitrógeno es un análisis frecuentemente llevado a cabo en la industria y en el comercio, y numerosas organizaciones poseen métodos oficiales.

El amoniaco puede determinarse mediante valoración directa del exceso de ácido, o, como el mismo Kjeldahl prefería (Fig. 48), por un método iodométrico (Kjeldahl, 1983b; Kjeldahl, 1888b), conforme a las reacciones consecutivas



La elevada precisión de la valoración con almidón como indicador permitía a Kjeldahl trabajar con pequeñas muestras de material, o con una alícuota del destilado. No obstante, como el dióxido de carbono se encuentra generalmente presente en el destilado, es aconsejable hervir la disolución antes de la adición de la disolución

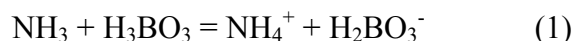
estándar de iodato-ioduro. Por esta razón, este método se usa raramente hoy día. Sin embargo, se ha comprobado que el método iodométrico es preferible al ácido-base en la microdeterminación de nitrógeno porque el riesgo de desplazamiento del punto final por la absorción del dióxido de carbono es mucho menor.

La valoración del amonio absorbido en disolución de H_3BO_3 fue propuesta por primera vez por Winkler (1913) que comenta

“Boric acid is indeed such a weak acid, that its solution does not cause a noticeable colour change of certain indicators. Ammonia is, however, completely fixed by it, provided that a suitable excess of acid is present”.

Una de las ventajas de esta elección es que solo se requiere una disolución estándar como valorante, bien HCl o H_2SO_4 , obteniéndose los resultados de la valoración directamente. Cuando se recoge el amoníaco en un exceso de ácido fuerte, HCl o H_2SO_4 , se requieren dos disoluciones estándar, la de $NaOH$ y la del ácido, obteniéndose los resultados de manera indirecta.

Cuando se usa ácido bórico en lugar de una disolución estándar de ácido para recoger el destilado, se evita el uso de una disolución estándar alcalina. Esta disolución es vulnerable a la absorción del dióxido de carbono atmosférico y subsecuentemente cambia su molaridad. Ni la cantidad ni la concentración (sobre el 4 %) del ácido bórico ha de ser precisa. En la modificación de Winkler por tanto, el NH_3 se recoge en un exceso de ácido bórico



El borato formado se determina por valoración con HCl estándar, requiriendo un mol de HCl cada mol de NH_3



La disolución en el punto de equivalencia contiene una mezcla de dos ácidos H_3BO_3 y NH_4Cl , por lo que un indicador que vire en la región de transición ácida (pH 5-6) es satisfactorio.

La constante de equilibrio de la reacción (1) viene dada por

$$K_{eq} = \frac{K_{1,H_3BO_3}}{K_{1,NH_4^+}} = \frac{10^{-9.24}}{10^{-9.35}} = 1.288 \quad (3)$$

Aunque esta constante de equilibrio es baja, la fracción de amoníaco convertida en ión amonio se incrementa con la diferencia de concentraciones entre el ácido bórico y el amoníaco. Sin embargo, el ácido clorhídrico valora tanto el ión borato correspondiente a la reacción (2), como el amoníaco que no es convertido en ión amonio en la reacción (1).



siendo la suma de los dos equivalente al amoníaco destilado.

Recientemente se han deducido las ecuaciones rigurosas correspondientes a las curvas de valoración de las valoraciones directas y por retroceso del amoníaco (Michalowski et al., 2013), junto con sus curvas derivadas. El pH_{eq} se incrementa en la valoración por retroceso del amoníaco (cuando se recoge el destilado en exceso ya de ácido clorhídrico o de ácido sulfúrico) con hidróxido de sodio, conforme la concentración de amoníaco disminuye, alcanzando el valor de 7 correspondiente a la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte cuando la concentración de amoníaco es cero. El pH_{eq} en la valoración con ácido clorhídrico del amoníaco recogido en exceso de ácido bórico permanece prácticamente igual y próximo a 5,2.

Las dos opciones, valoración directa y por retroceso, consideradas desde un punto de vista teórico, suministran buenos resultados analíticos (Michalowski et al., 2013) si el valor de pH en el punto final es próximo a 5,2. Cuando se utiliza un ácido fuerte para recoger el amoníaco es necesario conocer de antemano la cantidad aproximada de amoníaco a destilar, para que el ácido se encuentre en suficiente exceso. Cuando se utiliza ácido bórico en gran exceso para recoger el amoníaco destilado, no debe excederse la temperatura ambiente de cara a evitar la inestabilidad de las disoluciones de borato amónico.

W. Johannsen (1857-1927), farmacéutico, redactó el obituario de Kjeldahl, publicado primero en alemán (Johannsen, 1900) y trasladado luego al francés (Johannsen, 1903) e inglés (Holter and Moller, 1976). Johannsen, uno de los fundadores de la ciencia de la genética, fue en sus inicios ayudante en el departamento de química del Laboratorio Carlsberg bajo la dirección del químico Johan Kjeldahl, y es muy conocido ya que acuñó (Dunn, 1971; Wikipedia, n.d.) el término de gen en 1909. Oesper (1934), Veibel (1949), Szabadvary (1973), Ottesen (1983), Burns (1984), Rancke-Madsen y Chalmers, 1975; Szabadvary (1992), Pérez-Bustamante (2000) y Sella (2008) han dado detalles de la vida de Kjeldahl. Kjeldahl fue elegido miembro de las academias científicas de Dinamarca y Christiania, y recibió un doctorado honorario de la Universidad de Copenhagen (Burns, 1984; Oesper, 1934).

Kjeldahl (como Nessler) ha sido verbalizado, un honor raramente asociado a un químico (Veibel, 1949). Todos los químicos comprenden lo que significa cuando se dice que una sustancia ha sido kjeldalizada (Burns, 1984, Veibel, 1949), o que uno kjeldaliza una muestra (Hansen, 1993). Kjeldahl fue antecesor de S.P.L. Sørensen como Jefe del Laboratorio Carlsberg de Copenhague, que introdujo la notación de pH (Hansen, 1993; Rideal, 1940).



J. Kjeldahl.

FIG. 47. Johan Gustav Christofer Thorsager Kjeldahl (1849-1900). En Resumé du Compte-Rendu des Travaux du Laboratoire de Carlsberg, 1903.

QUELQUES REMARQUES SUR LE DOSAGE IODOMÉTRIQUE DES ACIDES.

PAR

J. KJELDAHL.

Après avoir, en plusieurs endroits, repris la méthode que j'ai proposée pour déterminer l'ammoniaque par le dosage iodométrique des acides, on semble l'avoir de nouveau abandonnée. La raison de cet abandon doit en partie être recherchée dans le peu de stabilité de la liqueur titrée, mais il est facile de la conserver pendant très longtemps inaltérée, si on la soustrait à l'action de la lumière et de l'acide carbonique en la gardant dans un flacon noir (recouvert d'un vernis à l'asphalte), qui est placé un peu au-dessus de la burette, et porte à sa partie inférieure une tubulure d'où un tube de verre muni d'un robinet amène la liqueur titrée dans la burette, tandis que l'air pénètre dans le flacon par un tube bouché avec de la chaux sodique. Il faut en outre avoir soin de préparer la solution avec un sel pur en petits cristaux et de l'eau fraîchement bouillie; dans ces conditions et conservée comme il vient d'être dit, elle restera inaltérée même pendant plusieurs mois en été. Il convient de lui donner une concentration telle que 1 cent. cube corresponde à milligr. de Az (17,7 gr. d'hyposulfite de soude pur cristallisé par litre). L'acide sulfurique, au contraire, doit être deux fois plus concentré, un acide plus faible ayant été envahi par un mucor (une espèce certainement non décrite jusqu'ici, et dont M. le D.^r Elfving a commencé l'étude au laboratoire de Carlsberg).

En général, pour préparer une solution d'hyposulfite normale à $\frac{1}{14}$ ($\frac{2}{14}$ d'après Mohr), on a certainement donné à cette liqueur une concentration telle que 15^{cc}. p. ex., suffisent exactement pour déterminer la quantité d'iode mise en liberté par un volume égal d'un acide normal à $\frac{1}{14}$, manière d'opérer toute naturelle lorsqu'on l'emploie dans l'acidimétrie. Mais telle est précisément la cause de l'erreur qu'on commet alors, tandis qu'elle peut être évitée, comme nous allons le faire voir, en titrant la solution d'hyposulfite sur une solution normale d'iode.

La réaction exprimée par l'équation:



ne se fait pas immédiatement dans toute son étendue dans les solutions diluées, comme je l'avais d'abord indiqué, mais comprend deux phases,

FIG. 48. Anotaciones de Kjeldahl sobre el método iodométrico de determinación de ácidos.
Résumé du Compte-Rendu des Travaux du Laboratoire de Carlsberg 1883, 2, 193-196.

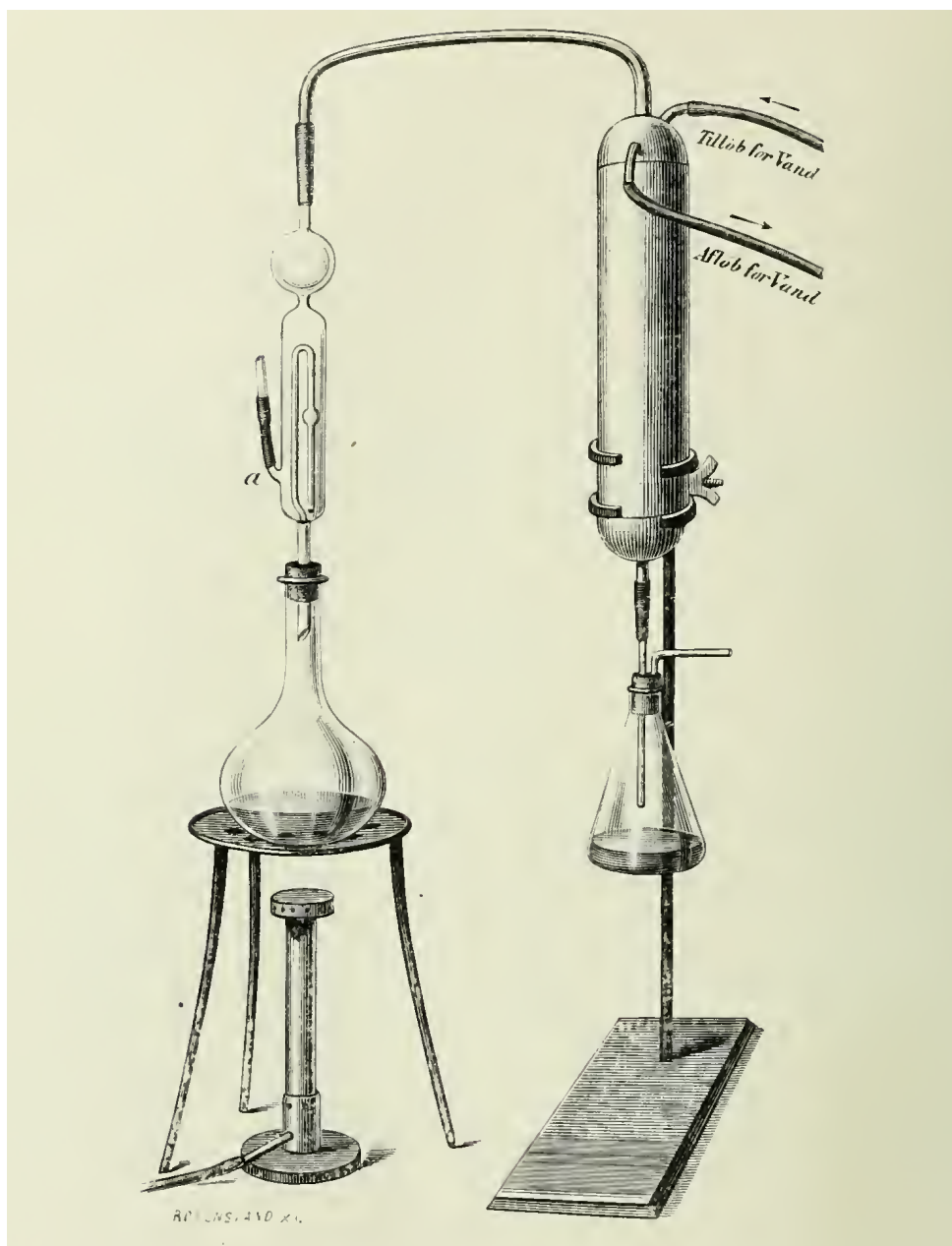


FIG. 49. Aparato de destilación usado por Kjeldahl para la determinación del nitrógeno. Résumé du Compte-Rendu des Travaux du Laboratoire de Carlsberg 1883, 2, 193-196,

A continuación, se recogen en forma tabular algunas contribuciones importantes en el campo del análisis volumétrico, realizadas por farmacéuticos, o médicos, no reseñadas en el texto. En general, tanto la cantidad como la calidad de las aportaciones descritas a lo largo de esta Memoria, revelan el significativo papel que ha tenido la farmacia tanto en el descubrimiento como en el desarrollo del análisis volumétrico, en diferentes situaciones y contextos, y en diferentes países, como puede observarse echando una ojeada a los datos recopilados en la Tabla 5.

TABLA 5. Algunas contribuciones de farmacéuticos y químicos al análisis volumétrico, no reseñadas en el texto

Autor	Años vida	Comentario vida	Comentario trabajo	Referencia
Caspar Newman	1683-1737	Farmacéutico de la corte del rey de Prusia (Friedrich I); profesor de química del Colegio de Médicos de Berlín	Primero que probablemente considera la posibilidad de observar el punto final en los procesos de neutralización con un indicador	Ranke-Madsen, 1958, p. 59; Szabadváry, 1992, p.258
Johann Carl Friedrich Meyer	1731-1811	Farmacéutico en Settin y autor de muchos trabajos analíticos	Método de determinación de pH con indicadores cien años antes de que se llevara a cabo la idea	Szabadváry, 1992, p. 259
Johann Christian Wiegler	1732-1800	Farmacéutico en Lanfensalza, trabaja en química analítica	Determina el contenido de álcali de mezclas de sales con ácido sulfúrico (en lugar de mediante cristalización fraccionada), y determina también la fuerza del ácido sosa	Szabadváry, 1992, p. 205
George Fordice	1736-1802	Médico en Londres	Describe por primera vez el uso del hidróxido alcalino, en lugar del carbonato alcalino, para la determinación de ácido sulfúrico	Coley, 2001; Szabadváry, 1992, p. 212
François Gaultier de Claubry	1792-1878	Farmacéutico, Profesor de química y de toxicología en la Academia de Farmacia de París	Determinación de ácidos carbónico o sulfhídrico libres o combinados con bases en las aguas minerales	Gaultier de Claubry, 1861

Johan Georg Forchhammer	1794-1865	Geólogo; estudia química y farmacia en Kiel	1849: Utiliza permanganato de potasio para determinar las impurezas oxidables en aguas de bebida; método precursor de los de demanda química de oxígeno	Laitinen y Ewing, 1997, p. 59; Szabadváry, 1992, p. 252
Antoine Alexandre Brutus Bussy	1794-1883	Farmacéutico y profesor de química en la Academia Farmacéutica de París; miembro de la Academia de Ciencia	1847: Utiliza permanganato de potasio en la valoración de ácido arsenioso, en un medio ácido clorhídrico diluido	Bussy, 1847; Laitinen y Ewing, 1997, p. 59; Szabadváry, 1992, p. 231; Wisniak, 2012
Etienne Ossian Henry	1798-1873	Farmacéutico, Director del laboratorio de la Academia de Medicina de Francia	1834: Alcaloides con ácido tánico 1845: Precipita potasio como perclorato potásico 1847: Valoración de precipitación de cobre con ferrocianuro 1855: Uso del permanganato potásico para la determinación de yodo y bromo en las aguas minerales	Laitinen y Ewing, 1997, p. 63, p. 64; Henry, 1855
Antoine Morin	1800-1879	Farmacéutico en la Grand-Rue de Genève, autor de varias publicaciones químicas	1828. Investiga el uso de manganeso(II) para valorar cloruro de cal	Dolivo, 2000-2001; Morin, 1828; Szabadváry, 1992, p. 227

Thomas Clark	1801-1867	Médico en el Hospital de Glasgow y profesor de química en Aberdeen	Determinación de la dureza del agua, método basado en la valoración del agua con una disolución estándar de jabón hasta la formación de espuma persistente tras agitación de la disolución durante cinco minutos	Laitinen y Ewing, 1997, p. 64; Szabadváry, 1992, pp 231-232
Adolphe Ferdinand Duflos	1802-1889	Profesor de farmacia y química en Breslau	Cianuro se compleja y se valora con nitrato de plata	Laitinen y Ewing, 1997, p. 63; Szabadváry, 1992; Wikipedia
Théophile Jules Pelouze	1807-1867	Farmacéutico, miembro de la Academia de Ciencias	1846: Sulfuro de sodio como precipitante de cobre, hasta la desaparición del color azul del complejo de cobre (medio amoniacal) 1847: Utiliza el método de Margueritte para la valoración indirecta de ácido nítrico y nitratos, en base a su reacción con exceso de Fe(II)	Laitinen y Ewing, 1997, p. 59, p. 64; Pelouze, 1847; Szabadváry, 1992, p. 231; Wisniak, 2002
Frederick Penny	1816-1869	farmacéutico; Profesor de química de la Universidad de Glasgow	1850: Dicromato potásico como valorante de Fe(II), con hexacianoferrate(III) de potasio como indicador externo; 1852 (1855): Valoración de protocloruro de estaño 1853: Valoración de indigo	Brock, 2008; Irving, 1951; Laitinen y Ewing, 1997, p. 59; Penny, 1850, 1852, 1853, 1855; Szabadváry, 1992, p. 232-233; University of Strathclyde archives, n.d.

Mathurin Joseph Fordos	1816-1878	Farmacéutico Jefe del Hospital “Charité” en París	1855: Clorimetría y transformación espontánea de hipocloritos en cloritos	Fordos y Gelis, 1855; Fordos y Gelis, 1859
Amadée Gelis	1815-1882	Propietario de una planta química cerca de París	1859: Empleo del permanganato de potasio en el análisis de los compuestos de azufre	
August Dupré	1835-1907	Médico alemán (Heidelberg) que vivió en Inglaterra. Profesor de química el Hospital Westminster en Londres	Método de determinación de ioduro, cuya sensibilidad es amplificada por Mohr. Segundo presidente de la “Society of Public Analysts”, escribe el primer trabajo en el primer número del The Analyst: “The examination of whisky”	Peden, 1977; Szabadváry, 1992, p. 249
George Denigés	1859-1951	Doctor en Medicina antes de ser farmacéutico de primera clase en 1888; Doctor en Ciencias en 1891 y en Farmacia Superior en 1892	Usa ioduro potásico en medio amoniacal como indicador en la valoración de cianuro con plata	Devaux, 2002; Devaux, 2004; Mesnard, 1961; Szabadváry, 1992
Hans Wilhelm Carl Friedenthal	1870-1942	Estudia en Heidelberg, Berlín y Bonn, y se gradúa en medicina en 1895; profesor de química fisiológica en Berlín	1904: Primero en idear la determinación colorimétrica de iones hidrógeno por medio de disoluciones de concentración de iones hidrógeno conocidas. Contiene la primera referencia a las disoluciones reguladoras	Friedenthal, 1904; Szabadváry, 1992, p. 262

Böttger Wilhelm Böttger	1871-1949	Farmacéutico; estudia farmacia en Göttingen y Leipzig 1893-1895. Trabaja con Ostwald en Leipzig, en cuya Universidad llega a ser profesor de química analítica	1897: Valoraciones ácido-base usando el electrodo de hidrógeno (potenciométricas). Indica que la forma de las curvas de valoración se encuentra relacionada con la constante de disociación de la sustancia en cuestión.	Böttger, 1897; Oesper, 1941; Prodinger, 1950; Szabadváry, 1992, pp 379-380, p. 388
Pál Szily	1878-1945	Estudia medicina en la Universidad de Budapest. Trabaja en el Instituto de Fisiología Química (Budapest y Berlín) y en varios hospitales	Recomienda el uso de las disoluciones reguladoras, pudiendo considerarse su inventor.	Szabadváry, 1966; Szabadváry, 1992, p. 262.

El trabajo de Izak Maurits Kolthoff (1894-1994), Figs. 50 y 51, suministra quizás el mejor ejemplo de cómo la química-física puede aplicarse a la volumetría. Kolthoff inicia sus estudios de Farmacia en la Universidad de Utrech bajo la tutela de Nicolaas Schoorl (1872-1942), profesor de la Escuela de Farmacia, que enseñaba la materia de química analítica. Schoorl realizó sus estudios de farmacia y de química analítica en la Universidad de Amsterdam bajo la dirección de Jan Willen Gunning (1827-1900) y C.A. Lobry de Bruyn (1857-1904), donde también estuvo influenciado por Vant'Hoff y Hendrik Bakhius Roozeboom (1854-1907), el introductor de la regla de las fases de Gibbs (Wisniak, 2003). Schoorl estaba familiarizado con la teoría de la química física y sobre 1904 había publicado una serie de trabajos sobre las características de los indicadores ácido-base (Laitinen y Elving, 1977, p. 67) y sobre como elegir el adecuado para una valoración particular. Kolthoff estudia análisis cuantitativo en 1913. Schoorl advierte inmediatamente el talento de Kolthoff y lo anima para que lleve a cabo investigación independiente. Kolthoff pide prestado un equipo de medida de pH a un profesor, aunque pronto idea su propio aparato potenciométrico en el laboratorio de Schoor. Publica su primer trabajo en 1915 sobre la valoración del ácido fosfórico.

Kolthoff se dio cuenta pronto de cuan importante era la química física para el desarrollo de la química analítica, pero en aquellos años el camino era duro y los compañeros del departamento de química (Beck II, n.d.), no reconociendo la repercusión de sus primeros trabajos, lo criticaban a menudo

“One member of the chemistry faculty went so far as to try to block him from publishing and lecturing. Kolthoff was disparagingly known by some as the "pH-er", which when pronounced in Dutch came out as "pay-haer with a as in 'haha'". A colleague publicly criticized him and warned lecture students not to read any of the junk that Kolthoff published. When Kolthoff confronted the colleague and asked him to retract the statements, he was criticized for showing disrespect. Before his 1924 United States lecture tour, this same colleague warned Kolthoff that the Dutch had an excellent name in the United States, and that he (Kolthoff) could easily spoil it.”

A pesar de las críticas Kolthoff sigue adelante y en 1918 presenta su tesis doctoral en Farmacia “Gronslagen der jodometrische titreanalyse” (Fundamentals of Iodometry), un tema recurrente al que vuelve una y otra vez, a lo largo de su carrera. Los primeros desarrollos de los principios de la teoría de las valoraciones de oxido-reducción se deben a Kolthoff, en 1919, como se indica en el bosquejo histórico presentado por Goldman (1983). Kolthoff, en colaboración con H. Menzel, publica la primera edición en alemán, en dos volúmenes “Die Theory der Massanalyse” y Die Praxis der Massanalyse”, dedicado a Schoor. La obra es trasladada al inglés en 1928, por N.H. Furman, profesor de la Universidad de Princeton. El año anterior Kolthoff llega a la Universidad de Minnesota a impartir enseñanza, haciéndose cargo de la jefatura del Departamento de Química hasta su retiro.



FIG. 50. De izquierda a derecha Dr. Pribil, Dr. Kolthoff, y Dr. Heyrovsky, frente al antiguo edificio del Departamento de Química Física de la “Charles University” de Praga, donde nació la polarografía (P. Zuman y P.J. Elving, J. Chem. Educ. 1960, 37(11), 562-567; p.564)



FIG. 51. Profesor I.M. Kolthoff (fotografiado por Tom Foley, Universidad de Minnesota). (P.W. Carr, Talanta, 1989; 36 (1/2), XI-XII, p. XII).

Estimulado por la lectura del libro de Ostwald (*Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*) y alentado por el trabajo del químico fisiólogo danés Soren Peter Lauritz Sorensen (1868-1940), sucesor de Johan Kjeldahl al frente de los laboratorios Carberg (que introduce en 1909 el concepto de pH), de Joel Henry Hildebrand (1881-1933) (que usa el electro de referencia de hidrógeno en valoraciones electrométricas) y de Niel Janniksen Bjeruum (1909-1958), químico físico danés que publica un libro sobre las curvas de neutralización y errores de valoración en determinaciones de punto final visual, Kolthoff, junto a otros autores, introduce una nueva dimensión en la forma de hacer química analítica. Kolthoff es celebre por el aforismo

“la teoría guía, los experimentos deciden”.

La obra de Kolthoff, monumental, comprende unos 900 trabajos y numerosos libros de texto y monografías, siendo considerado como el padre de la química analítica moderna. La mayor parte de sus 67 doctorandos han permanecido en el ámbito académico por lo que el número de descendientes académicos doctores asciende a casi 1500. Las contribuciones de Kolthoff pueden adscribirse a las líneas de investigación que se detallan a continuación:

1. Reacciones de transferencia de protones en química analítica: concepto de pH, valoraciones, indicadores y disoluciones reguladoras.
2. Transferencia de electrones y reacciones de precipitación
3. Formación y propiedades de precipitados
4. Volumetría
5. Polimerización por emulsión
6. Reacciones inducidas
7. Compuestos que contienen grupos sulfhidrilo y disulfuros
8. Química de las disoluciones no acuosas.

Para Kolthoff (Figs. 50 y 51) el progreso y el avance de la química analítica depende en gran medida de la aplicación inteligente de los fundamentos de la química física y de la relación estrecha entre la química física y la química analítica. La química analítica en el momento actual ha afrontado un nuevo cambio de mentalidad con objeto de eliminar el empirismo aún existente, lo que implica la aceptación de su carácter interdisciplinario, al que ya aludía hace tiempo Chirnside (1945), y la incorporación de la “matemática” como pieza fundamental de la propia teoría analítica (Booksh y Kowalsky, 1994).

La química analítica ha sido aplicada durante siglos, aunque solo en las últimas décadas se ha reconocido como disciplina científica por derecho propio, llegando a convertirse en una rama de la química altamente sofisticada. El desarrollo de las “herramientas de la ciencia” no debe confundirse con hacer ciencia”, aunque una cosa depende en gran medida de la otra. ¡Los instrumentos y métodos suministran a la ciencia gran parte de su vitalidad.

DE LOS PRIMEROS TEXTOS DE ANALISIS VOLUMETRICO

El primer libro de texto publicado sobre volumetría (Fig. 52) se debe al alemán Karl Leonard Heinrich Schwarz (1824-1880), introductor del tiosulfato sódico como hemos indicado. Schwarz (1853, v) acuña el término “Massanalyse” (prefacio a la primera edición), expresión derivada de la francesa “dosage à liqueurs titrées”,

“Unter dem Titel "Maasanalysen" versuchte ich die analytischen Methoden zusammenzulassen, die man in Frankreich mit dem Gesamtnamen “Dosages á liqueurs titrées“ oder "à la voie humide" zu bezeichnen pflegt“

que da origen a la denominación de análisis volumétrico al traducirse a otros idiomas (Szabadvary, 1992, p. 239).

La monografía de Schwartz (Fig. 52) es de pequeño tamaño, tiene tan solo 157 páginas, y es de lectura compleja al estar impresa en letra gótica. En ella se resalta la importancia que el análisis volumétrico (Schwartz, 1953, v) posee para la industria

“Mittelst dieser Maasmethoden ist es gelungen, die quantitative Analyse in das praktische Leben einführen. Ich würde mich hinreichend belohnt finden, wenn es mir gelingen sollte, nur Etwas dazu beizutragen, auch in Deutschland die Bahn zu erweitern, auf der die Wissenschaft in das emsige Schassen der Industrie und Technik eindringt“

“With the aid of titrimetric analysis, analytical chemistry could be introduced into practical life. I would be contended, if, even to a small extent, I could open the door through which science could enter into the life of industry and technology in Germany” (Szabadvary, 1992, p. 239)

Schwartz (p. 150) estudia en la Universidad de París, y trabaja bajo la dirección de Pelouze, sucesor de Gay Lussac en la Escuela Politécnica. Allí se familiariza con los métodos volumétricos de análisis, actividad que continúa a su regreso a Alemania. Publica su libro siendo “Privat Docente” de la Universidad de Breslau, Universidad de la que llega a ser profesor de química tras trabajar en Austria en la industria, retornando de nuevo a Austria para ocupar la Cátedra de Tecnología Química de la Universidad de Graz. Los detalles de su vida son escasos (Burns et al., 2014, Szabadvary, 1992, p.239; http://www.biographien.ac.at/oeb1/oeb1_S/Schwarz_Heinrich_1824_1890.xml)

A Carl Friedric Mohr (1806-1879), Figs. 53 a 55, le cabe el honor de ser considerado el padre del análisis volumétrico (Scout, 1950; Oesper, 1927; Hasenclever, 1900). El nombre de Mohr es familiar: las pinzas de Mohr, la sal de Mohr, la bureta, la pipeta de Mohr, la balanza de Mohr... A pesar de esto no ha recibido todo el crédito que debiera por sus descubrimientos. Lo mismo le pasó a Descroizilles con algunos de sus inventos; i.e., faro de eclipses, cafetera (Duval, 1951; Simon, 1921). Mohr estudia en Bonn, y Heidelberg (donde hace amistad con Leopold Gmelin), y aprende química analítica en

Berlín con Heinrich Rose. Leopold Gmelin procedía de una familia de médicos y naturalistas famosos descendientes del farmacéutico de Tübingen Johann Georg Gmelin (1674-1778). Rose, farmacéutico en Danzing, ayudante de Berzelius en Estocolmo e hijo de Valentin Rose (también farmacéutico), es descubridor del niobio. Mohr, una vez Doctorado y pasado el examen de boticario regresa a su ciudad natal, Koblenz, en donde había sido aprendiz en la farmacia de su padre, y se destaca por una prolífica actividad científica en variados campos, al margen de los círculos académicos (al igual que Descroizilles), excepto al final de su carrera. Este hecho dificulta el reconocimiento de algunas de sus contribuciones en el ámbito de la física (Scott, 1950), en concreto sobre el calor y la energía, más tarde reconocidas por Max Planck en 1887. Esta desventaja estuvo mitigada en cierta medida gracias a su amistad con Liebig.

La gran contribución de Mohr a la Química Analítica es un libro de texto sobre análisis volumétrico (Fig. 53), el primero en su género, publicado en dos partes en 1855-56, cuyas ediciones se suceden (i.e., Mohr, 1870), traducido al francés (i.e. Mohr, 1888), Fig. 55, en donde incluye sus métodos propios junto con los de autores previos, y a través del cual se populariza el uso de las disoluciones normales, idea sugerida en 1843 por Ure y algo más tarde por Griffin (Hudson, 1992; Szabadvary, 1992). Mohr utiliza sistemáticamente ecuaciones en las reacciones. Modifica la forma de la bureta (de llave) ideada en 1846 por el farmacéutico francés E. O. Henry, Director del Laboratorio de la Academia de Ciencias Médicas, con objeto de favorecer la adición de pequeñas cantidades de líquido y evitar derrames. Las contribuciones de Mohr al análisis volumétrico no se ciñen tan solo a los aparatos y técnicas. Introduce el ácido oxálico (posee una forma cristalina definida, es fácilmente obtenible y no sufre descomposición) como patrón en alcalimetría (término suyo al igual que el de acidimetría) y el sulfato ferroso amónico (sal de Mohr) como patrón para el permanganato potásico (Anon, 1854). A esto se añade el uso del cromato potásico como indicador para la determinación volumétrica de cloruros, que marca una época en los métodos de precipitación, y que se sigue usando hoy día en las estaciones de abastecimiento de aguas de las grandes ciudades. Emplea el hidróxido de sodio como disolución alcalina en lugar del amoníaco e idea la trampa de cloruro de calcio (con cal viva y sulfato de sodio) para prevenir su contaminación por dióxido de carbono, ya que el cambio de color de rojo a azul del tornasol es en ese caso menos marcado y repentino (Anon, 1854). Utiliza la valoración por retroceso, aunque esta se debe a Black, ácido arsenioso para las valoraciones con iodo, y vislumbra la idea de las reacciones de amplificación. Fue bastante crítico sin embargo con el uso del tiosulfato propuesto por Schwarz como valorante del iodo; probando el tiempo su error (Szabadvary and Chalmer, 1979).

Mohr, en muchos aspectos fue un adelantado a su tiempo, no consiguiendo su genio un completo reconocimiento. Szabadvary and Chalmer (1979) aluden a esta situación:

“In science, it is as unfortunate for a man to get before the age in which lives as to continue behind it”

apoyándose en un comentario de Thomas Thomson (1831) sobre Wenzel:

“Richter in some measure went before the age in which he lived...”

En este contexto hay que mencionar a Antoine Baudoin Poggiale (1808-1879), Figs. 56 y 57, que publica una obra de más de 600 páginas, sobre análisis volumétrico, titulada “*Traité d’Analyse Chimique par la Méthode des Volumes*” (Poggiale, 1858), tan solo un par de años más tarde que el tratado de Mohr. Dicha obra, que contribuye a cimentar su reputación analítica no es citada sin embargo por Ranke-Madsen (1958), Szabadvary (1992) o Laitinen y Ewing (1977), a pesar de ser un referente. Reseñas de esta obra aparecen por ejemplo en el *Journal de pharmacie et de chimie* (Buignet, 1858), *Journal de chimie médicale* (Chevalier, 1858) o en los *Annales d’hygiène publique et de médecine légale* (Gaultier de Claubry, 1859).

En ella se da cuenta minuciosa de los métodos previos a la obra de Mohr y comprende el análisis de gases, de metales, clorimetría, sulfidometría, acidimetría, alcalimetría, sacarimetría, etc, conteniendo 171 grabados que dan idea de los aparatos empleados en las determinaciones. Poggiale, en la introducción de la obra, comenta

“Les dosages volumétriques offrent des avantages incontestables dans un grand nombre de cas, et quelquefois ils fournissent des résultats plus rigoureux que la balance. Ainsi, l’analyse de la plupart des gaz ou des mélanges gazeux ne peut être effectuée que par cette méthode...”

Le dosage de, ne peut se faire exactement et rapidement que par l’emploi des liqueurs normales. Il n’est nécessaire, pour la plupart de ces essais, que l’opérateur soit initié aux procédés de la chimie analytique, et, dans les usines, tout le monde aujourd’hui sait les faire.

Les procédés ordinaires exigent, au contraire, un laboratoire, des appareils compliqués et de nombreuses opérations telles que la précipitation, la filtration, le lavage, la dessiccation, la calcination, la pesée, pour lesquelles il faut beaucoup de temps, une longue habitude des manipulations chimiques et l’exactitude la plus scrupuleuse...”

No obstante, no se atreve a partir abiertamente una lanza por estos métodos, que según él, en el ámbito de las investigaciones científicas ocuparán aún durante mucho tiempo un segundo rango. Se emplean generalmente cinco tipos de métodos principalmente

1. La saturation directe, comme dans le dosage des alcalis et des acides ;
2. L’oxydation du réactif employé, comme dans la chlorométrie ;
3. La réduction du réactif, comme dans le procédé de M. Margaritte pur le dosage de fer ;
4. Une double décomposition : tel est le dosage de l’argent par la voie humide ;
5. Enfin, la destruction du corps à analyser, comme dans la sulfhydrométrie.

Aunque reconoce que el método de valoración por retroceso posee la ventaja de aplicarse a la determinación de un gran número de cuerpos, por ejemplo del método iodométrico de Bunsen para la determinación de cloro, bromo, hipocloritos, cromatos, cloratos, ácido arsenioso, hierro y varias otras sustancias, no es partidario, en general, de este método

“L’emploi de plusieurs liqueurs titrées offre de grands inconvénients, et toutes les fois que l’analyse volumétrique pourra se faire directement, on devra éviter l’intervention d’un second réactif. C’est ainsi que les essais alcalimétriques par le procédé de Gay Lussac sont plus rapides et plus exacts que dans la méthode par reste, dans laquelle on ajoute un excès d’acide, qui est saturé ensuite par un alcali titré. Ce sont deux opérations, au lieu d’une, et par conséquent de nouvelles causes d’erreur”.

Poggiale (Berman, 2008; Blaessinger, 1948; Coudier, 1879; Pailler, 2013; Anon, 1880), hijo de un médico rural, y madre griega de origen, nace en Valle di-Mazzana, cantón de Sarrola y Carcopina, en un pueblo cerca de Ajaccio, en Córcega. Su educación transcurre en Ajaccio y Marsella. El 20 de octubre de 1828 entra en un hospital militar en Strasbourg como estudiante de farmacia; al término, tras realizar varias tareas consigue un puesto en el Hospital Val de Grâce de París, en el que permanece de 1831 a 1837. Doctor por la Facultad de Medicina en 1833. De 1837 a 1847 ejerce como profesor de química en el Hospital Militar de Enseñanza de Lille, regresando posteriormente al Val de Grâce como jefe de la farmacia (1847-1858). El 9 de agosto de 1850 se instituye la Escuela de aplicación de la medicina militar en el Hospital Val de Grâce en París, adscribiéndose a Poggiale la cátedra de toxicología y de química (Labrude, 2004), creada en 1852. Sirve como farmacéutico con el ejército francés en África, y en 1858 es promovido al más alto rango en la farmacia militar (Labrude, 2004, p. 665), el de farmacéutico inspector, puesto en el que permanece casi catorce años.

Poggiale, un hombre de honor, recto en la forma y en el fondo, que tiene el mérito de haber sido llamado “el Nestor de la Farmacia Militar”, se dirige, en su posición de Inspector Farmacéutico, en fecha de 24 de julio de 1866, a los Farmacéuticos en jefe (División de Argelia, tras un accidente acontecido en Teniet-el-Haad), mostrando su preocupación por el hecho de habersele asegurado que se estaba dejando la preparación de los medicamentos (Massi, 1950, pp 130-131) en manos no expertas:

“Monsieur le Pharmacien en chef

On m’assure que quelques pharmaciens militaires des hôpitaux d’Afrique confient leurs préparations aux infirmiers placés sous leurs ordres. Si ce renseignement est exact, et j’ai lieu de le croire, je déclare que rien ne peut être plus funeste au service et à notre propre considération...

...L’exercice de la Pharmacie est réservé par la loi, les décrets et les règlements militaires, aussi bien que par l’intérêt de l’humanité, à ceux qui en font profession, qui ont un diplôme universitaire et qui offrent à l’Etat et aux familles toutes les garanties désirables...

Je vous invite donc d'une manière expresse à préparer vous même tous les médicaments sans exception et à ne jamais permettre à un infirmier de prendre notre place dans la partie la plus délicate du service. J'espère que cet avis suffira, mais si de nouveaux abus se présentaient, l'autorité supérieure aurait le devoir de punir ceux qui ne tiendraient pas compte de mes conseils.

Recevez, Monsieur le Pharmacien en Chef, l'assurance de ma considération distinguée

Le Pharmacien-Inspecteur

Signé : POGGIALE

Miembro del Consejo de Salud de la Armada y del Consejo Público de Higiene del Departamento del Sena (1860). Miembro de la Academia de Medicina de Francia (1856), Presidente de la Sociedad Farmacéutica de París (1862), dirige con una autoridad reconocida los trabajos preparatorios para la revisión del Codex, figurando su nombre entre los miembros del comité de redacción de esta obra. Editor del Journal de Pharmacie et de Chimie, durante mucho tiempo. Recibe en 1865 la cruz de Comendador de la Orden de la Legión de Honor. La "l'Union scientifique des pharmaciens de France", lo designa por unanimidad para presidir sus sesiones científicas de su segunda asamblea general. Sus investigaciones científicas se llevan a cabo principalmente en el ámbito de la química y sus aplicaciones a la farmacia, fisiología e higiene.

Al comienzo de su carrera científica, en lugar de buscar como tantos otros alcanzar el dominio de la química para conseguir la descripción de un nuevo compuesto, pensaba que a menudo era más útil (Bourgoin, 1879, p. 381) clasificar una sustancia y estudiarla bien, que hacer su descubrimiento:

"Le hasard, di-il judicieusement, fait souvent trouver un corps que l'on ne cherche pas ; mais le hasard ne parvient jamais à le faire connaître".

Aguas, aguas minerales, pan, leche, leche artificial y vino son objeto de sus estudios. Poggiale fue uno de los pioneros de la química alimentaria en Francia. Pailler (2007) ha dicho

"j'ose dire qu'avec Poggiale, on est en plein dans le démarrage de la science des aliments".

Muy apreciado por sus alumnos (Coudier, 1879, pp 377-378); los cursos de análisis químico y de química aplicada a la higiene del Val de Grâce eran muy apreciados

"Dans son long professorat, Poggiale a apporté l'honnêteté qui caractérisait jusqu'aux moindres actions de sa vie. Pas une leçon qui ne fut convenablement préparée, pas une expérience qui ne fut répétée avant la leçon, mais il ne l'a jamais cherché, et sa personnalité a toujours été mise par lui sur le second plan. Cet enseignement si clair, si assimilable, était goûté par les élèves".

Variados temas de análisis e investigación han consagrado la reputación científica de Poggiale en el dominio de los alimentos. Impulsor de la elaboración y redacción del Formulario de hospitales militares cuya parte de bromatología, original en su concepción, ha sido copiada cientos de veces, y que se puede considerar quizás como una primera tabla de

“composition chimique et les équivalents nutritifs des aliments de l’homme”

Blondeau (1879) expresa con profunda emoción los sentimientos de su colegas

« Une voix plus autorisée vous a présenté l’exposé des titres scientifiques du collègue que nous venons de perdre, et dire la place honorable qu’occupera son nom à côté de ceux de Parmentier, de Sérullas, de Lodibert, de Milon, qui ont donné à la pharmacie militaire une renommée si justement acquise et qui se continue parmi nous. Je ne serai pas ici l’énumération de ses travaux, qui ont eu plus spécialement pour objets des questions de chimie, d’hygiène et d’hydrologie. La collection du Journal de pharmacie, dont M. Poggiale était un des collaborateurs les plus actifs, contient une partie de ces importants travaux, qui assurent à notre regretté collègue une place honorable parmi les savants de notre époque »

Poggiale pertenece a una élite científica de farmacéuticos militares franceses (Berman, 2008; Blaessinger, 1948; Labrude, 2004) cuyas actividades se extienden a lo largo de más de un siglo, cuerpo que incluye a miembros tan distinguidos como Bayen (precursor de la revolución química, que llega a lograr, también gracias a él, Lavoisier) Parmentier (uno de los más destacados innovadores en materia alimentaria), Pelletier (inspector general de la farmacia militar cuya corta existencia ha dejado sin embargo una huella profunda), Laubert (noble carácter, profundamente versado en el conocimiento de autores latinos), Serullas (de la mano de Laubert entre en la farmacia militar, caracterizándose por sus trabajos y en especial por el descubrimiento del iodoformo), Caventou (que asocia su nombre al de Joseph Pelletier en el descubrimiento de la quinina, que salva tantas vidas), Fée (farmacéutico militar que enseña botánica en Estrasburgo), Millon (profesor y colonizador, de carácter parecido al de Bayen y a Parmentier), Roussin (cuya obra científica es de las más importantes y que enriquece la química de las materias colorantes, experto en asuntos judiciales) y Balland (incomparable historiador de la farmacia militar).

Poggiale es un decidido defensor de la aplicación de la química a la patología y terapéutica, frente a los ataques del eminente clínico Armand Trousseau. Muere el mismo año que Mohr, 1879, y a nivel de anécdota, sus “obituari” aparecen juntos en el “Pharmaceutical Journal” al año siguiente. El trabajo de Poggiale es continuado y perfeccionado por Joseph Felix-Antoine Balland (1845-1927), farmacéutico militar de renombre, científico e historiador, elogiado por todos sus sucesores.

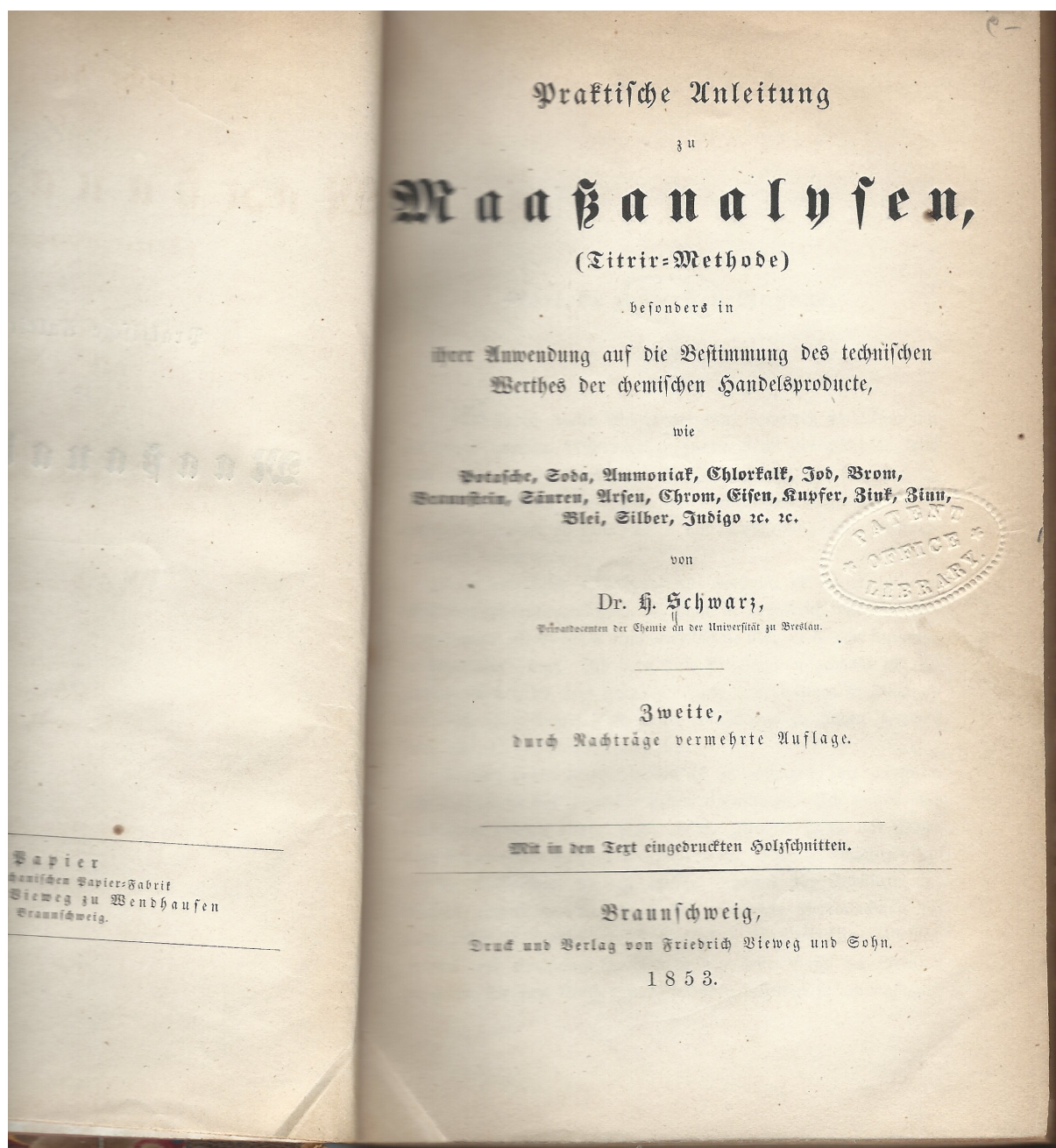


FIG. 52. Análisis volumétrico de Karl Leonard Heinrich Schwarz (1824-1880). Ejemplar propiedad de Agustín G. Asuero.

LEHRBUCH
DER
CHEMISCH-ANALYTISCHEN
TITRIRMETHODE.

NACH
EIGENEN VERSUCHEN UND SYSTEMATISCH DARGESTELLT

VON
FRIEDRICH MOHR,
Doctor der Philosophie und Medicin, Königl. Preuss. Medicinalrathe,
pharmaceutischem Mitgliede des Medicinal-Collegiums zu Coblenz, der pharmaceutischen Gesell-
schaften zu London, Brüssel, St. Petersburg und vieler gelehrten Gesellschaften correspondirendem
und Ehrenmitgliede, Ritter des rothen Adlerordens vierter Classe.

FÜR
CHEMIKER, ÄRZTE UND PHARMACEUTEN,
BERG- UND HÜTTENMÄNNER, FABRIKANTEN, AGRONOMEN,
METALLURGEN, MÜNZBEAMTE ETC.

ZWEITE DURCHAUS UMGEARBEITETE AUFLAGE.

MIT 132 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN UND
ANGEHÄNGTEN BERECHNUNGSTABELLEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 6 2.

MP

1862

Digitized by Google

FIG. 53 Análisis volumetrico de Karl Friedrich Mohr (1806-1879)



FIG. 54. Karl Friedrich Mohr (1806-1879)
https://es.wikipedia.org/wiki/Karl_Friedrich_Mohr

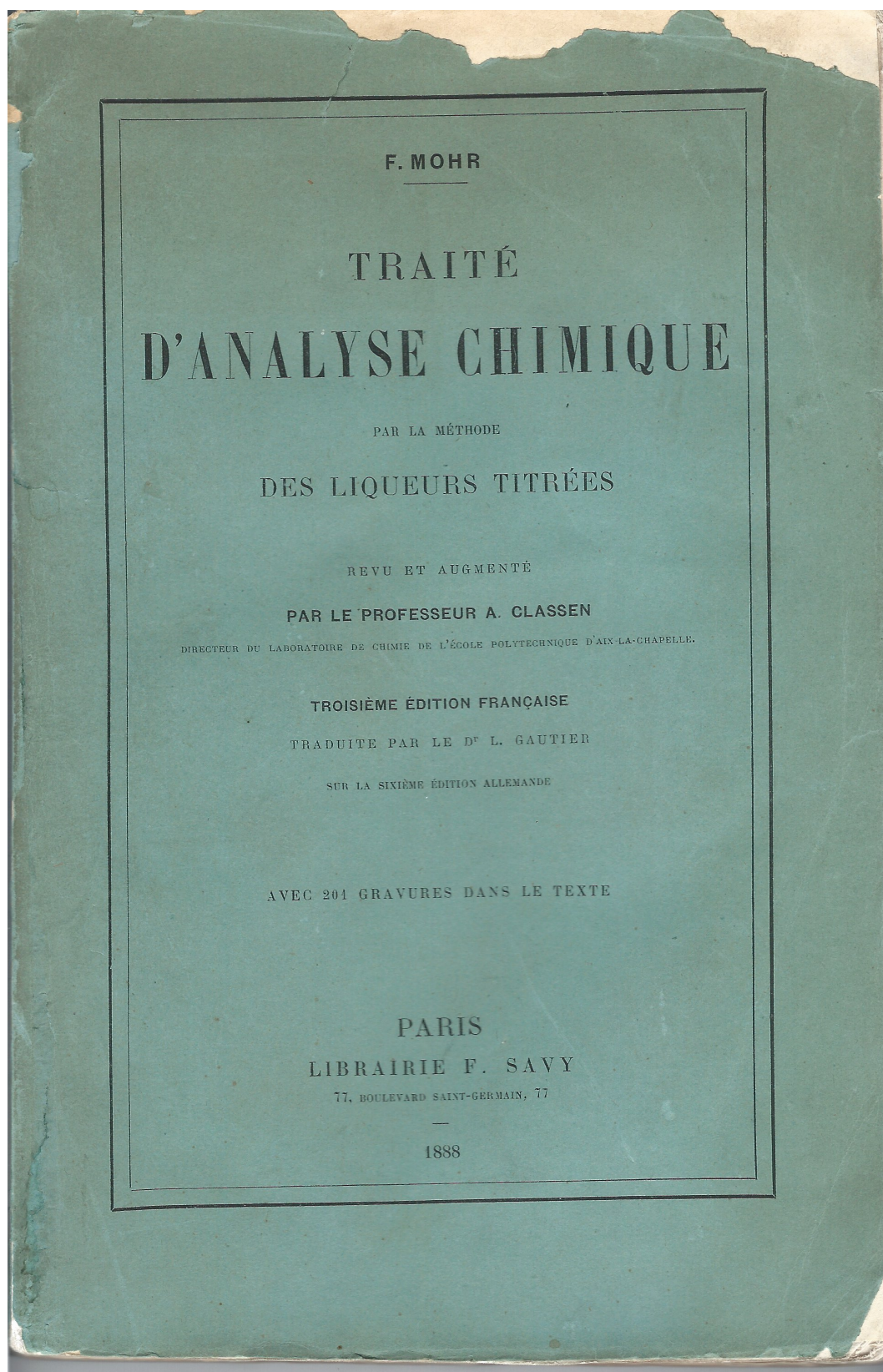


FIG. 55. Tercera edición francesa del Análisis Volumétrico de Karl Frierich Mohr (1806-1879), traducido de la sexta edición alemana. Ejemplar propiedad de Agustín G. Asuero



FIG. 56. Antoine Baudoin Poggiale (1808-1879). Técnica: fotografía. Colección: Biblioteca de la Academia Nacional de Medicina. Gallica.

<http://www.biusante.parisdescartes.fr/histmed/image?anmpx37x0170c>

3236

TRAITÉ D'ANALYSE CHIMIQUE

PAR LA MÉTHODE DES VOLUMES

COMPRENANT

L'ANALYSE DES GAZ ET DES MÉTAUX,
LA CHLOROMÉTRIE, LA SULFHYDROMÉTRIE, L'ACIDIMÉTRIE,
L'ALCALIMÉTRIE, LA SACCHARIMÉTRIE, ETC.,

Antoine PAR
A.-B. POGGIALE,

Professeur de chimie à l'École impériale de médecine et de pharmacie militaires,
Pharmacien en chef du Val-de-Grâce,
Membre de l'Académie impériale de médecine, etc.

Avec 171 figures intercalées dans le texte.

PARIS,

J.-B. BAILLIÈRE ET FILS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DE MÉDECINE,
Rue Hautefeuille, 19.

LONDRES,

NEW-YORK,

H. BAILLIÈRE, 219, REGENT-STREET.

H. BAILLIÈRE, 290, BROADWAY.

MADRID, C. BAILLY-BAILLIÈRE, CALLE DEL PRÍNCIPE, 11

1858

Droits de traduction et de reproduction réservés.

Digitized by Google

FIG. 57. Tratado de Análisis Químico por el método de los volúmenes, de Antoine Baudoin Poggiale (1808-1879).

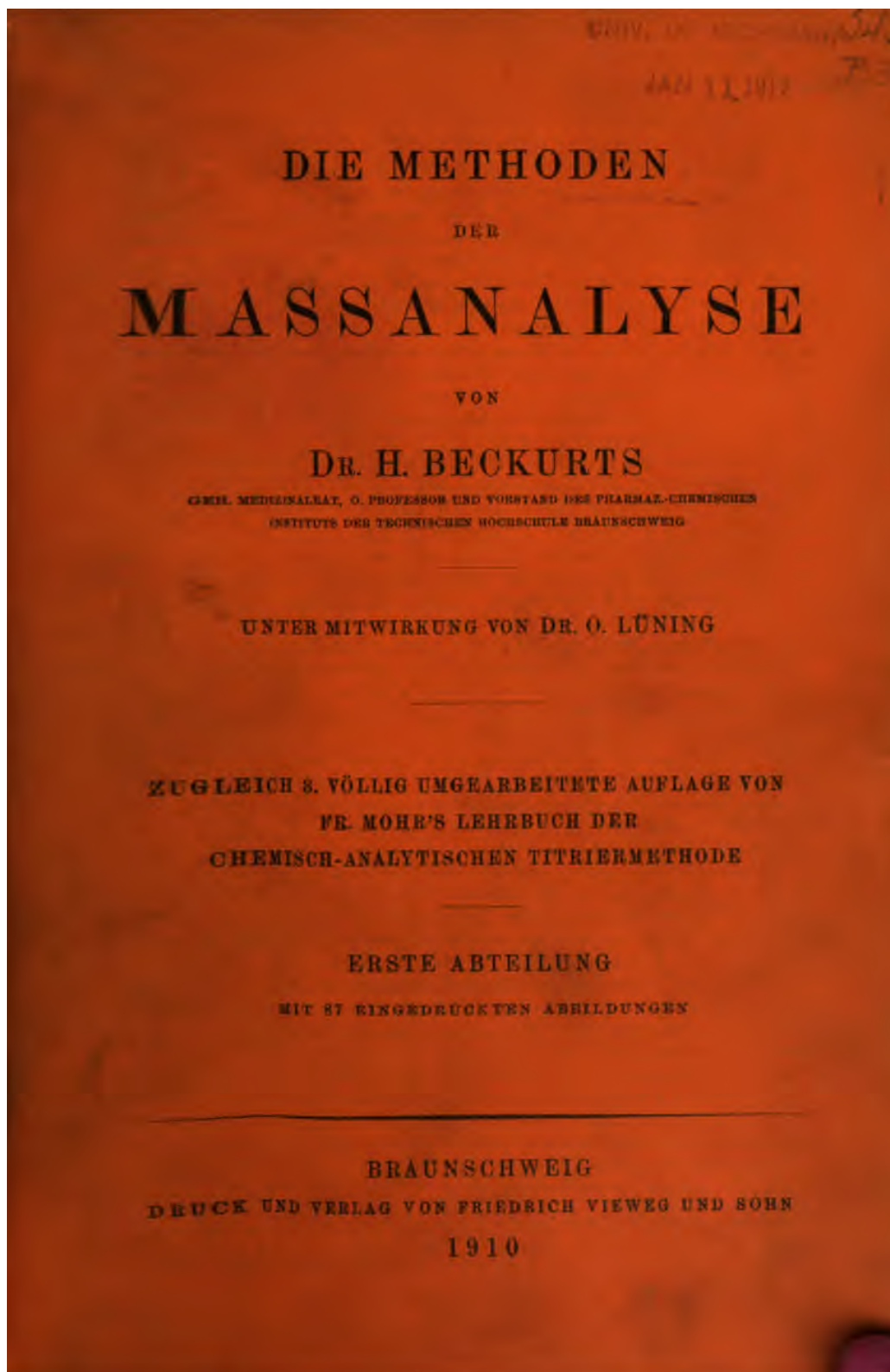


FIG. 58. Portada de la obra de Heinrich Beckurts (1855-1929) “Die Methoden der Massanalyse”

Heinrich Beckurts

Zur Erinnerung an seinen Todestag am 15. September 1929



Heinrich Beckurts

Geheimer Medizinalrat und Obermedizinalrat,
Professor Dr. phil. und Dr. Ing. c. h.

23. 8. 1855 — 15. 9. 1929

FIG. 59. Obituary de Heinrich Beckurts (1855-1929), reeditado en 1954 (W. Schneider, Archiv der Pharmacie 1954, 287 (7), 357-360)

Heinrich Beckurts (1855-1929), Figs. 58 y 59 (Börner, 1930; Schneider, 1954; Wikipedia, n.d.), natural de Braunschweig, aprendiz en la farmacia Hagenmarkt. Estudia farmacia y química en el Politécnico de Braunschweig y en la Universidad de Greifswald. En 1875 aprueba el examen estatal de farmacia. Obtiene el doctorado en la Universidad de Jena en 1876. Desde 1877, trabaja como asistente en la Universidad técnica de Braunschweig, habilitándose en 1880, siendo profesor extraordinario primero y más adelante, en 1886, Catedrático de química aplicada y farmacéutica. Miembro de la Academia Leopoldina en 1888. Dirige desde 1899 el Instituto Farmacéutico. Sus investigaciones se centran en la química de los alcaloides, la toxicología, la química de los alimentos y sobre todo el análisis. Su obra “Analytische Chemie für Apotheker”, química Analítica para Farmacéuticos, tuvo mucho éxito y fue reeditada, y traducida al polaco; <http://www.biblio.tu-bs.de/ausstellungen/meilensteine/beckurts.pdf>

Una proporción muy significativa de sus métodos analíticos se trasladan a la Farmacopea Alemana. Fue co-editor de "Archiv der Pharmazie", una de las principales revistas científicas de la época y perteneció al Consejo de Salud del Imperio (Reichsgesundheitsrat) desde su creación en 1900. Beckurts aboga por la mejora de la educación farmacéutica y su inclusión con carácter científico en las universidades. Su reputación atrajo a Braunschweig a muchos estudiantes de las zonas periféricas del Imperio Alemán, así como a numerosos estudiantes de farmacia extranjeros. Su iniciativa a favor de la Farmacognosia le hace merecedor en 1902 de una cátedra propia. Es durante 25 años miembro del Claustro. Elegido por tres veces (de 1900 a 1904 y de 1912 a 1914) rector del Instituto de Tecnología de Braunschweig. Recibe un doctorado honorario por el TH de Dresde en 1923. Nombrado tras su retiro en 1925, miembro honorífico del Claustro de la TH Braunschweig.

La monografía de Mohr sobre análisis volumétrico se convirtió en un libro de texto popular. Las ediciones de la obra se suceden: 1855-56, 1870, 1874, 1877, 1886 y 1896. Esta última, la séptima, abarca 906 pp por tan solo 588 de la segunda, o 395+100 (dos volúmenes) de la primera. Mohr fue a Inglaterra para disponer la publicación de una edición inglesa, pero volvió a casa disgustado por la falta de interés de los editores ingleses. La sexta y séptima edición son publicadas por Alexander Classen después de su muerte, y posteriormente toma el testigo el propio Beckurts, que revisa y publica el tratado de Mohr, corregido y aumentado, como se muestra en la Fig. 48. Este ejemplo siguen Berg y Dietzel (1931), que editan la obra de Beckurts una vez este autor fallece.

La obra de Mohr tuvo tres ediciones en lengua francesa: 1858, 1875 y 1888.

Su “Lehrbuch der pharmazeutischen Technik” (Libro de texto de Tecnología Farmacéutica) es especialmente valioso (Kremers y Urdang, 1951, p. 562, p. 571). En él se basa el libro de Theophilus Redwood sobre Practical Pharmacy, publicado en Inglaterra (Mohr y Redwood, 1849), y una edición aumentada publicada por Procter en los Estados Unidos (Mohr, Redwood y Procter, 1849).

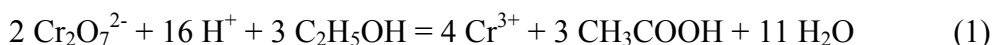
OXIDACION DE ETANOL POR DICROMATO Y BROMACION DE FENOL: HISTORIA DE DOS REACCIONES

La importancia de la determinación volumétrica de etanol y fenol es indudable. Se han sugerido una variedad de procedimientos analíticos (Dorubet et al., 2011; Devleeschouwer et al., 2004; Wang et al., 2003; Crowell y Ough, 1979; Jain y Cravery, 1972) para la determinación de etanol. La disolución de etanol referencia internacional (Archer et al., 2007; Dubowski, 1977) se prepara por el método de oxidación con dicromato. El método del dicromato (King y Lawn, 1999; Pilone, 1985) ha sido objeto de varios estudios colaborativos. Por otra parte, el método de Koppeschaar, en el que se usa una mezcla de bromato y bromuro en disolución ácida como sustituto de bromo libre (Szabadváry, 1992; Chatten et al., 1966), fue el primer método propuesto para la determinación de fenol.

DETERMINACION DE ETANOL

La determinación de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) es muy importante (Jacques et al., 2003) en los procesos de control de fermentaciones y para especificaciones legales referentes a bebidas alcohólicas. Con la excepción de la cafeína, el alcohol etílico es la droga más ampliamente utilizada en nuestra sociedad, y la determinación de alcohol en fluidos corporales es quizás el método más comúnmente llevado a cabo (Hawks y Chiang, 1986) en análisis de drogas. El etanol ha ganado recientemente atención (Quan et al., 2012; Seo et al., 2009) como un producto energético atractivo. La oxidación de alcoholes por cromo(VI) se ha utilizado para enseñar algunos principios básicos de cinética (Finlayson y Lee, 1971; Lanes y Lee, 1968). Esta reacción constituye también el principio básico del cambio de color en el ensayo químico de alcohol en el aliento (Bessonneau y Thomas, 2012; Levine, 2010), desarrollado por Borkentein en 1954, y que todavía se usa con propósitos de “screening” (Swift, 2002; Moffat et al., 2002). Si el ensayo da negativo no se requiere búsqueda posterior de sustancias volátiles; si da positivo se requiere una confirmación del ensayo para asegurar la presencia del alcohol etílico.

Los métodos de determinación de etanol que utilizan (Eqn. 1) un exceso de disolución patrón de dicromato de potasio en medio ácido



y posterior valoración por retroceso ofrecen (King y Lawn, 1999) una buena reproducibilidad. La valoración directa no es posible incluso a elevadas temperaturas.

Se prefiere una disolución de dicromato de potasio como agente oxidante ya que la disolución es estable indefinidamente, lo que evita la necesidad de una periódica nueva estandarización. Las disoluciones de dicromato poseen un color amarillo anaranjado, mientras que las disoluciones de Cr(III) suelen ser bien verdes o violetas, dependiendo de la composición del medio en el que se forma el producto de reacción. Se eligen las condiciones (Wilkinson, 1958) de tal manera que se obtiene un máximo rendimiento de ácido acético y un mínimo de dióxido de carbono y acetaldehído. Para prevenir pérdidas de acetaldehído (producto intermedio en la oxidación) durante la digestión, el alcohol se oxida en un frasco cerrado. La reacción puede monitorizarse también espectrofotométricamente, vía absorbancia a 600 nm, frente a un blanco (Marquez et al., 2012; Caputi et al., 1968).

El exceso de dicromato se valora por adición de un exceso de ioduro y posterior valoración del yodo así formado (Opción 1) con disolución patrón de tiosulfato de sodio, añadiendo al final como indicador almidón recién preparado, después de que la mayor parte del yodo es consumida, i.e., cuando el color adquiere un tinte verdoso. Note que el almidón tiende a hidrolizarse en medio ácido y que se produce una lenta disolución del complejo yodo-almidón formado, si se absorben grandes cantidades de yodo. La disolución de tiosulfato se añade hasta que el color azul oscuro se torna en un verdoso azulado claro, lo que requiere cierta práctica para la detección del punto final de la valoración.

Como segunda opción, se valora el exceso de dicromato con una disolución patrón de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (sal de Mohr). La disolución de sulfato ferroso amónico, i.e., sal de Mohr, que también debe contener ácido sulfúrico, se oxida lentamente en contacto con el aire, lo que implica que el reactivo debe estandarizarse antes de su uso, cuando sea necesario.

Una tercera opción implica la adición de un exceso de sal de Mohr al exceso de dicromato y posterior valoración del hierro(II) remanente con una disolución patrón de KMnO_4 . Esta última opción, que implica el uso de tres disoluciones patrón cuidadosamente preparadas, fue la primera utilizada (Nieloux, 1896).

Maurice Nieloux (1873-1945), Figs. 60 y 61, doctor en medicina y en ciencias (Roche, n.d), Jefe del Laboratorio de la Clínica Tarnier (antiguo nombre de la “Clinique d’accouchement, rue d’Assas”) de la Facultad de Medicina. Desarrolla un interesante trabajo sobre el paso de alcohol y otros venenos de la madre al feto, así como estudios sobre el valor nutritivo de la leche. Médico, físico y bioquímico, especialista en determinaciones gaseosas y alcohólicas sanguíneas (Rochat, 1946). Fundador de la “Société de chimie biologique”, hoy día “Sociedad francesa de bioquímica y biología molecular” (SFBBM). La SFBBM hace entrega cada año del premio Maurice Nieloux a un joven investigador o docente de su disciplina. Oficial de la Legión de Honor.



Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

FIG. 60. Caricatura de algunos profesores (o encargados de curso) de la Facultad de medicina de Strasbourg, Carb, Librería de la Mésange (Strasbourg), 1931. Coll. de la [BNUS](#). De izquierda a derecha, y de arriba abajo: Léo Ambard, Charles Kayser, Auguste Gunstett, Raymond Keller, Jean Alexandre Barré, Alfred Weiss, Prosper Merklen, Jean Røederer, André Forster, René Leriche, Fred Vlès, Paul Blum, Paul Rohmer, Alfred Hanns, Philippe Bellocq, Maurice Nicloux.



Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

FIG. 61. [De derecha a izquierda.] Pierre Masson, Pierre Dumont, Léon Blum, Paul [i.e. Pol] Bouin, Camille Duverger, Moriss [i.e. Maurice] Nicloux, Lucien[-Marie] Pautrier et Georges Weiss, Misión de estudios en los Estados Unidos (concerniente a la fabricación semiindustrial de insulina de origen extractivo; cliché Keystone : [fotografía de prensa] / [Agence Rol]

El sueco Widmard (Andréason y Jones, 1995), fundador de la etanología forense (Krause y Wehner, 2004), presentó en 1922 una modificación del procedimiento de oxidación de Nicloux (valoración por retroceso de yodo) en la que se han basado todas las posteriores procedimientos químicos (Ricordel et al., 1990; Friedeman, 1959; Jaulmes y Mestres, 1958). Esa mejora fue de tanta importancia contribuyó a la puesta en marcha (Vycudilik, 2000) en 1920 el “Act on Alcohol Prohibition” fue impuesta en USA.

La opción 2 pudo ser aplicada una vez que se dispuso de indicadores redox reversibles para la detección del punto final. Cordebard (1939) usa un exceso de dicromato en ácido nítrico concentrado para oxidar el alcohol contenido en los destilados, aplicando a continuación una valoración iodométrica indirecta. El método de Cordebard de determinación de etanol en sangre llegó a ser método de análisis oficial (Vaobourdolle, 2007; Freund, 1991) en Francia en 1955, el primero de los métodos oficiales

Henri Cordebard (1891-1977), Figs. 62 y 63), un gran farmacéutico y universitario (Freund, 1991; Labrude, 1991), es un personaje discreto, y poco conocido. Nace en 1891 en Gondrecourt en la Meuse. Decide seguir la carrera de Farmacia en memoria (Labrude, 1988) de su tío abuelo Nicolas-Jean-Baptiste-Gaston Guibourt (1790-1867), titular de la cátedra de historia natural de los medicamentos (Lafont, 2007, pp 229-230), en la Escuela Superior de Farmacia de París desde 1832, reemplazando a Joseph Pelletier, hijo de Bertrand Pelletier, quien alcanza fama mundial junto con su colega farmacéutico Joseph Biebaime Caventou (1795-1877) en el campo de los alcaloides, gracias a la fructífera colaboración que mantuvieron. Guibourt es conocido sobre todo por su enseñanza de la materia médica que más tarde vino a llamarse farmacognosia.

Cordebard estudia farmacia en Nancy donde obtiene su Diploma en 1919, tras finalizar la guerra, en la que sirve como enfermero, ayudante químico y posteriormente farmacéutico auxiliar, ejerciendo funciones de médico auxiliar. Por este motivo recibe la cruz de guerra y la medalla de Verdún. Ya en 1913 había sido preparador delegado (Labrude, 1997) del curso de “Pharmacie chimique” en la Escuela de Farmacia de Nancy. Preparador de la Escuela de Farmacia de Nancy en 1919, a la que acude en noviembre de 1918 llamado por el profesor Louis Bruntz (1877-1944), encargado del curso de materia médica, titular de la cátedra desde 1911 y Director de la Escuela, con objeto de organizar un laboratorio militar de preparaciones galénicas. Cordebard, es jefe de trabajos prácticos de química y análisis químico desde 1919 a 1941. Durante estos años consagra su actividad de investigación a la búsqueda y estudio de las aplicaciones de la oxidación crómica a la determinación de alcohol. A estos trabajos se añaden otros de química mineral, orgánica, biológica y de toxicología. Doctor en Farmacia en 1922 con un trabajo sobre el empleo de la mezcla crómica en análisis químico. Encargado de curso complementario de análisis químico de 1927 a 1941. Caballero de la Legión de Honor en 1938 a propuesta del Ministerio de Salud (Cordebard, 1938). Movilizado como capitán farmacéutico en 1939-1940.

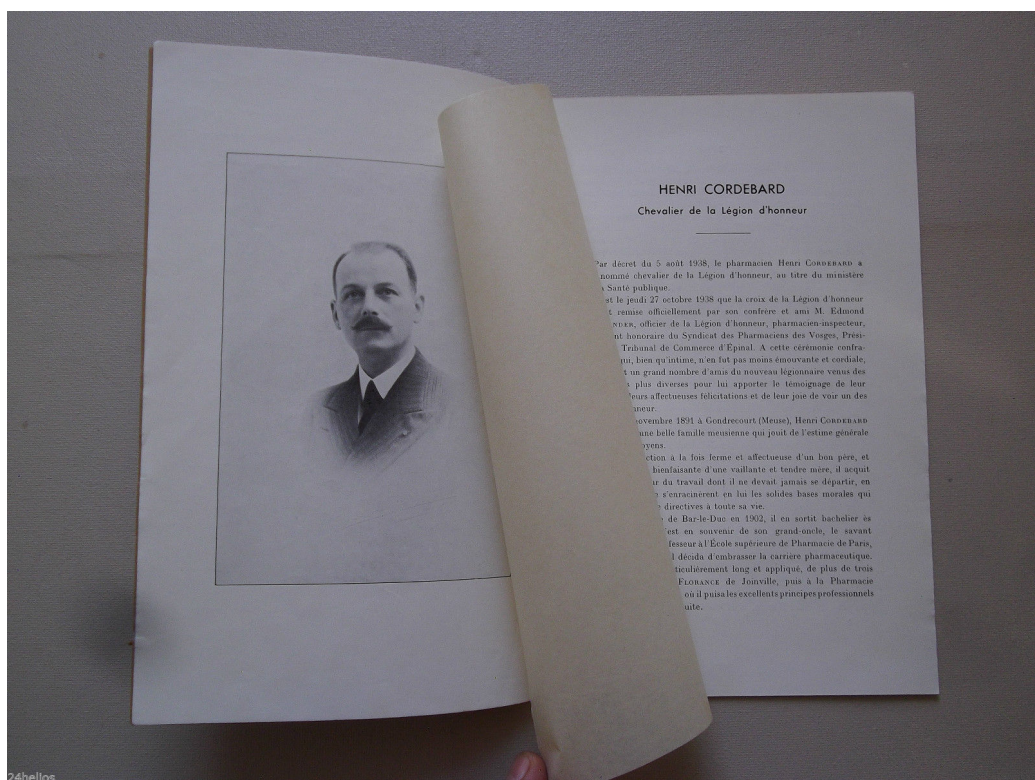


FIG 62 (parte superior) y 63 (parte inferior). Henri Cordebard (1891-1977) en el Acto de entrega de la Legión de Honor (H. Cordebard, Discours Order de la Légion d'Honneur, Imprimerie Belger-Lavrault: Nancy-Paris-Strasbourg, 1939)

Tesis en Farmacia superior en 1941 sobre la oxidación crómica en análisis cuantitativo (Cordebard, 1941). Su método cronométrico de determinación de alcohol en sangre reemplaza a métodos empíricos, marcando el camino de las técnicas exactas y reproducibles, permitiendo la puesta a punto de un método oficial (Labrude, 1991) de determinación aparecido en 1955. Encargado de cátedra de química analítica y toxicología en 1942, maestro de conferencias en 1946, y profesor honorario por decreto de 27 de febrero de 1950. Es también durante mucho tiempo farmacéutico de la Casa departamental de Secours, y de la maternidad regional, e inspector de farmacia del Departamento de los Vosgos. Muere en Nancy en 1977.

Las condiciones de oxidación para la técnica del dicromato potásico oscilan entre calentamiento a 85 °C y reposo durante varias horas a 20 °C. Los resultados no son afectados por comparativamente largas variaciones de temperatura o de acidez. La velocidad de oxidación del etanol (Finlayson y Lee, 1963) a ácido acético es proporcional a la concentración de etanol y a la de iones dicromato, y proporcional al cuadrado de la concentración de iones hidrógeno. La reducción cuantitativa de dicromato por etanol puede lograrse a temperatura ambiente en un tiempo razonable, i.e. 10 minutos. (Wilkinson, 1958), si las concentraciones mínimas de ácido y dicromato son 5 y 0,3 M, respectivamente. La acidez sin embargo no puede incrementarse más en orden a evitar un incremento excesivo de la viscosidad, que origina una impedancia hidrodinámica. La reacción es completa si el exceso de dicromato es (Guymon y Crowell, 1959) más de un veinteavo de la cantidad inicial.

Las principales incertidumbres provenientes en la química de la oxidación del etanol por dicromato conciernen a (King y Lawn, 1999; Barwick y Ellison, 1998; King, 1997; Williams, 1993): i) la pureza del dicromato patrón ; ii) la extensión de la reacción de oxidación ; iii) la incertidumbre proveniente de la determinación del punto final de la valoración. En medios complejos (fluidos biológicos, bebidas alcohólicas), es necesario efectuar una separación preliminar del etanol por destilación, (micro)difusión o extracción por disolventes (Seo et al., 2009; Wilkinson, 1958), lo que no plantea ningún problema debido a su volatilidad.

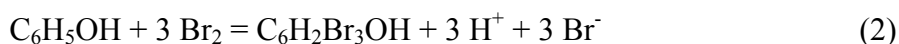
DETERMINACION DE FENOL

El fenol, conocido también como ácido carbólico, es un importante producto químico industrial (Hirano y Masakatsu, 2013) usado en la fabricación de resinas, madera contrachapada, plásticos y productos farmacéuticos. El fenol encuentra uso en aplicaciones médicas (Sweetman, 2009) como un desinfectante suave (mild). Se empleó ya en 1865 como antiséptico quirúrgico (Brian and Marguerite, 2012; Weimar, 1927) por Lister, un médico escocés, de cuyo nombre derivó más tarde el nombre comercial de “Listerine”.

Formulaciones sencillas conteniendo fenol se han usado (Troy, 2005) en jabones germicidas, lociones y sprays aerosol. La actividad de la mayor parte de las sustancias germicidas se compara con (Block and Beale, 2010; Troy, 2005) la de fenol como sustancia estándar. La máxima concentración de fenol y de sus sales alcalinas en jabones y champús (Reynolds, 1989) se encuentra limitada por ley en el Reino Unido al 1%, calculada como fenol.

La mayor parte de las reacciones de bromación orgánicas analíticamente importantes implican la sustitución de uno o más átomos de hidrógeno del fenol por átomos de bromo. En realidad son reacciones de sustitución electrofílica sobre el núcleo aromático (Burgot, 2012), que son activadas por sustituyentes donadores de electrones. Podemos obtener de esta manera información tanto cualitativa como cuantitativa (Trischler, 2000) en relación al compuesto. La bromación por fenol también suministra ejemplos importantes de cinética de disoluciones acuosa (Guo and Lin, 2009; Gallard et al., 2003; Clarke, 1970; Burgess and Latham, 1969) y no acuosas (Cohen et al., 1981).

El bromo se forma en reacciones estequiométricas entre bromato y bromuro en medio ácido (HCl), en frascos con tapón esmerilado para prevenir pérdidas de bromo debido a su volatilidad, $\text{BrO}_3^- + 5 \text{Br}^- + 6 \text{H}^+ = 3\text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$. La cantidad de bromato potásico utilizado determina la cantidad de bromo generado; un exceso de Br^- incrementa la disolución del bromo como ión tribromuro, Br_3^- . El bromato potásico es un sólido granular que puede ser exactamente pesado. El bromo liberado reacciona con el fenol presente en la muestra originando 2,4,6-tribromofenol



Se abre así la vía bien para el análisis (Szabadváry, 1992) por pesado del producto bromado o para la determinación volumétrica de la cantidad de bromo consumida en la reacción de bromación. El método volumétrico es más satisfactorio, requiriendo de una valoración por retroceso ya que la reacción (2) es lenta y necesita su tiempo para proceder. El exceso de bromo se valora con un exceso de KI, y el yodo formado se valora finalmente on una disolución patrón de tiosulfato sódico, conforme al método de Koppeschaar (Koppeschaar 1876a, 1876b, 1877, 1878).

El método se encuentra todavía en uso (Abdulkadir, 2009; Sweetman, 2009) y ha sido aplicado a una variedad de compuestos orgánicos. Tres tipos de errores se presentan (Laitinen y Harris, 1975): i) oxidación de sustancias fácilmente oxidables, i.e., o- y p-aminofenol; ii) precipitación incompleta de productos bromados, i.e., especialmente compuestos para sustituidos iii) reemplazo de algunos grupos tales como $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, o $-\text{SO}_3\text{H}$, o por bromo. Factores tales como el periodo de reacción y la cantidad de exceso de bromo deben regularse para evitar (Chatten, 1966) resultados tanto bajos como elevados. El método de bromación es aplicable a la determinación de fenol y de cresol (AMC, 1946) en la mayor parte de los jabones comerciales. Kolthoff and Belcher (1957) han revisado el desarrollo y la aplicación de este método clásico.



FIG. 64. Willem Frederik Koppeschaar (1831-1909).

<http://www.biografischportaal.nl/persoon/40181450>

Willem Frederik Koppeschaar (1831-1909), Fig. 64, nace en Leiden y muere en La Haya. Estudia en la Universidad de Leyden, doctorándose el 8 de junio de 1867 con la tesis: “Sobre la determinación cuantitativa de ácido nítrico”. En 1868 fue nombrado profesor de química, zoología y botánica en la escuela de los ciudadanos mayores en La Haya, y desde 1874 a 1895 sólo de química. También fue director de algunos años. Sus investigaciones se movían sobre todo en el área de la química analítica. Además del tema de su disertación, se pueden mencionar la determinación de fenol, y la separación y determinación de alcaloides chinchona (que no llegó a publicarse), determinación de sulfato de quinina y la de carbonato de magnesio en piedra caliza. Autor de varios libros de texto sobre la química, i.e., *Leerboek der Chemie*.

Hans Heinrich Landolt (1831-1910), químico suizo (Oesper, 1945; Rinard, 1973) fue quien primero encontró que la reacción del fenol con bromo es satisfactoria tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo (Landolt, 1871; Szabadváry, 1992, p. 254; Prescott, 1901, p. 399, p. 404), antes de que se aplicara con fines volumétricos. Landolt es descubridor de la reacción del reloj de yodo ($\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3$), autor de uno de los estudios cuantitativos más certeros sobre la ley de la conservación de la masa en las reacciones químicas (Oesper, 1940, pp 320-321), y fundador de la base de datos Börnstein. Fue profesor de química en la Academia de Agricultura y posteriormente profesor de la Universidad de Berlín. Los últimos trabajos de Landolt se situaron en el ámbito de la químico-física y su handbook de constantes en sus ediciones actualizadas están en uso hoy día (Szabadváry, 1992, p. 277)

COMENTARIOS SOBRE AMBAS REACCIONES

La determinación cuantitativa de etanol en muestras de sangre y orina se lleva a cabo (Devleeschouwer et al., 2004; Jones et al., 1996) en laboratorios clínicos y forenses, en conexión con ingestión de bebidas y legislación sobre ingestión, y condiciones patológicas (Agapeev et al., 1992) de los pacientes. El contenido de etanol es muy importante para la sensación bucal y el aroma (Wang et al., 2003) de las bebidas alcohólicas. Los métodos volumétricos, aunque populares hasta la década de 1970, han sido reemplazados casi enteramente por métodos enzimáticos y de cromatografía de gases (Moffat et al., 2002). Los analizadores químicos de etanol en aliento ya no se encuentran en uso (Lister, 1995); están basados ahora en absorción infraroja y posterior confirmación por CGL de ser necesario. La determinación de etanol en vino y licores es crítica en el control de calidad en la industria de la alimentación y puede también llevarse a cabo (OIV 2005; AOAC, 1997) por el método del dicromato. Los métodos de Corderbard (con destilación previa) y de GC son los dos métodos legales aprobados en Francia (Goullé and Lacroix, 2001). El único método legal en análisis forense en casos de ingestión de alcohol por conductores en Bélgica, se basa (Devleeschouwer et al., 2004) en la oxidación química. El método de Cordebard es también oficial (Dorubet et al., 2011) en Rumania.

Los métodos antiguos de análisis de fenol en mezclas derivados de “coal-tar” no son específicos y determinan el contenido fenólico total. Estos métodos químicos por vía húmeda implican el aislamiento preliminar y destilación o extracción líquida seguido por volumetría o colorimetría. Las más recientes aplicaciones analíticas de fenoles están basadas en técnicas de separación cromatográficas. Sin embargo, los métodos de bromación se utilizan todavía para la determinación residual de fenol (Gardziella, 2000) en plásticos y resinas. Las valoraciones por desplazamiento con el uso de bromo se utilizan en ensayos farmacológicos (USP 2009; British Pharmacopeia, 2008; Watson, 2005) de fenoles y compuestos relacionados.

CONSIDERACIONES FINALES

La química es introducida como disciplina académica en las facultades de medicina, academias, jardines botánicos y museos, a finales del siglo XVII (Klein, 2004), siendo en el siglo XVIII el químico-boticario un personaje ampliamente respetado. La necesidad de la industria de disponer de métodos rápidos para la determinación de ácidos, álcalis, carbonatos e hipocloritos se convirtió en el motor del desarrollo de la volumetría (Asuero, 2008a) en sus inicios. Numerosos farmacéuticos han destacado por la naturaleza de sus contribuciones (Labrude, 1996) al análisis volumétrico. La apreciación de la historia de la farmacia es esencial para una comprensión de la constitución de la ciencia moderna, en particular la disciplina de la química (Bensaude-Vincent, 1997; Klein, 2012;).

El enfoque tradicional centrado en el desarrollo progresivo de las teorías (Simon, 2005) no reconoce el papel de actores significativos, como médicos y farmacéuticos en el desarrollo de la ciencia. La química del siglo XVIII es desarrollada en parte por médicos y farmacéuticos que se interesan por la materia sin sujeción a marcos teóricos. La química se considera una ciencia experimental, constituyendo la enseñanza de los farmacéuticos y médicos, la motivación primaria para la creación de cursos públicos y privados.

Macquer establece una relación estrecha con los artesanos y empresarios con el fin de mejorar los procesos. El entrecruzamiento de las artes con la química conlleva la comprensión práctica del saber hacer y la teoría; el estrecho contacto (Leman, 2014) con el mundo industrial y comercial. La industria de los álcalis y del blanqueo (Asuero, 2008), el estudio de las aguas minerales y de la pólvora, sirven de base a los primeros procedimientos volumétricos, destacando de forma especial en este contexto la figura de Descroizilles. Gay Lussac apuesta decididamente por estos métodos (Szabadvary, 1978) a los que contribuye con su genio en todas sus ramas, mejorando sustancialmente los procedimientos, lo que favorece en gran medida la expansión de la volumetría.

Los boticarios, aunque gremiales, además de elaborar los medicamentos para la profesión médica, conformaban cada vez más las universidades, al formarse en ellas, fraguándose por tanto una alianza con la comunidad química académica. El reconocimiento de la importancia práctica (Rocke, 1993) de la química en la medicina, farmacia, tecnología, ingeniería, metalurgia, agricultura y la mayor parte de las artes de la civilización material, se traduce en un cierto mínimo status social de soporte para la comunidad de los químicos, incluso en ambientes agrícolas.

Los halógenos han constituido un campo de batalla particular de los investigadores farmacéuticos. Cloro, bromo y yodo, se encuentran estrechamente relacionados con los métodos volumétricos, en sus comienzos. El color azul del complejo iodo-almidón que sirve como indicador para la detección de cantidades traza de yodo, es observado por Colin y Gaultier de Claubry (1814), Profesor de química en la Escuela de Farmacia y Stromeyer (1814) (farmacéutico). Houtou de Labillardière (1825), farmacéutico, introduce el uso del yodo en volumetría, trece años después de su descubrimiento por Courtois.

Labillardière sustituye el índigo por yoduro y almidón con objeto proponer un procedimiento alternativo para la estimación del contenido de cloro en hipoclorito cálcico comercial. Dupasquier (1840), encargado de analizar las aguas sulfurosas de d'Allevard (Isère) advierte la posibilidad de valorar exacta y rápidamente sulfuro de hidrógeno (gas hepático) libre o combinado, con la ayuda de una disolución valorada de yodo en presencia de almidón como indicador. Fordos, Jefe del Laboratorio del Hospital “Charité” de París, y Amadée Gelis, fabricante de productos químicos, muestran en 1843 que dos átomos de yodo oxidan cuantitativamente dos moléculas de hiposulfito (tiosulfato) de sodio, reacción que constituye la base fundamental de la iodometría (Fordos y Gelis, 1843).

Bunsen (1853) muestra el carácter general del método y describe la determinación de una amplia variedad de sustancias oxidantes liberando el yodo a partir del yoduro potásico, que procede a valorar con una disolución de ácido sulfuroso. Ese mismo año, Schwarz (1853), discípulo del farmacéutico francés Pelouze, revisa la reacción descubierta diez años antes por Fordos y Gelis, y propone reemplazar el ácido sulfuroso utilizado por Bunsen en las valoraciones de yodo por tiosulfato sódico, lo que supuso un gran avance. Isaac Maurits Kolthoff cursa sus estudios en la Escuela de Farmacia de la Universidad de Utrech, Holanda, y presenta en 1918 su Tesis Doctoral (Coetzee, 1999; Carr, 1989) sobre los “Fundamentals of Iodometry”, tema recurrente sobre el que vuelve una y otra vez a lo largo de los años.

El primer libro de texto publicado sobre volumetría se debe a Schwarz (1853), introductor del tiosulfato sódico como hemos indicado, y que acuña el término “Massanalyse”, expresión derivada de la francesa “dosage à liqueurs titrées”, que da origen a la denominación de análisis volumétrico al traducirse a otros idiomas (Szabadvary, 1992). A Mohr le cabe el honor de ser considerado el padre del análisis volumétrico (Scout, 1950; Szabadvary y Chalmers, 1979). En este contexto hay que mencionar a Poggiale (1858), perteneciente a la élite de los farmacéuticos militares franceses, que publica una obra de más de 600 páginas sobre análisis volumétrico, tan solo un par de años más tarde que el tratado de Mohr. Dicha obra, que contribuye a cimentar su reputación analítica no es citada sin embargo por Ranke-Madsen (1958) y Szabadvary (1992), a pesar de ser un referente.

La investigación sistemática y organizada de la química en Hungría comienza con Than (Kauffman, 1989), siendo Winkler, famoso por su determinación del oxígeno disuelto en agua (Winkler, 1888), uno de sus máximos exponentes en el ámbito analítico (Schulek, 1963). Kjeldahl (1883) utiliza en primera instancia la determinación iodométrica del exceso de ácido en su bien conocido método (Saez-Plaza et al., 2013 a,b). La importancia de la determinación volumétrica de etanol y fenol es importante, destacándose en este sentido los métodos de Cordebard (1941), farmacéutico, y de Koopeschaar (1876, 1878), respectivamente. Las valoraciones por desplazamiento con el uso de bromo se utilizan en ensayos farmacológicos (USP 2009; Brithish Pharmacopeia, 2008) de fenoles y compuestos relacionados.

BIBLIOGRAFIA

- Abdulkadir, M.Q. Proceeding bromometric phenol assay without starch indicator. *Iraqi Journal of Pharmaceutical Sciences* **2009**, 18(1), 72-75.
- Adrien, D. Pharmaciens botanistes a Genève et dans le Canton de Vaux aux XIX^e et XX^e siècle. *Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles* **2000-2001**, 87(1), 211-227.
- Aftalion, F. *A History of the International Chemical Industry. From the early days to 2000*, 2nd ed., Chemical Heritage Foundation: Philadelphia, 2001.
- Agapejev, S.; Vassilieff, I.; Curi, P.R. Alcohol levels in cerebrospinal fluid and blood samples from patients under pathological conditions. *Acta Neurologica Scandinavica* **1992**, 86(5), 496-500.
- Agrega y Madariaga, D. de *Memoria acerca de los antecedentes que facilitan el conocimiento práctico del aparato (sulphidrómetro) inventado por Mr. Dupasquier, profesor de química de Lyon, para analizar las aguas sulfurosas por el intermedio del yodo*, Juan de la Cuesta y Cia: Valladolid, 1847.
- AMC The determination of phenol in soaps. *Analyst* **1946**, 71(7), 301-305.
- Analyst, Ed. On Kjeldahl method for determination of nitrogen. *Analyst* **1885**, 10 (6), 127-128.
- Andréason, R.; Jones, A.W. Erik M.P. Widmark (1888-1945): Swedish pioneer in forensic alcohol toxicology. *Forensic Science International* **1995**, 72 (1), 1-14.
- Anon, BAYEN (PIERRE). En *Biographie Universelle, Ancienne et Moderne*, Nouvelle Edition, Tome Troisième, Chez Madame C. Desplaces: Paris, 1854, p. 337.
- Anon, Bulletin Society des Amis des Sciences Naturelles de Rouen, 1872 (reconnaissance de l'Académie « le 25 octobre 1752, a deux lieux de Dieppe).
- Anon, DUPASQUIER (GASPARD-ALPHONSE). En *Biographie Universelle, Ancienne et Moderne*, Nouvelle Edition, Tome Onzième, Chez Madame C. Desplaces: Paris, 1855, pp 175-177.
- Anon, Francisco Descroizilles, Creador de la volumetría e inventor del faro de eclipses. *Boletín de la Sociedad Española de Historia de la Farmacia* **1959**, 40, 263-268.
- Anon, Hommage rendu à la mémoire d'un industriel, François-Henri Descroizilles. *Journal de Chimie Médicale, de Pharmacie, de Toxicologie* **1847**, 3, 327-328.
- Anon, Les personnages célèbres de Dieppe et de sa région depuis l'Antiquité jusqu'à nos jours ; <http://pagesperso-orange.fr/dieppe76/d-personnages.html>; Descroizilles, François-Antoine-Henri; Descroizilles, François; Descroizilles, Jacques Frédéric; Descroizilles, Alexandre ; p. 4/6.
- Anon, *Notice sur Descroizilles*, Société libre d'Emulation du Commerce et de l'Industrie de la Seine Inferieure, Rouen, 1875.
- Anon, *Notice nécrologique sur M. Poggiale, pharmacien inspecteur en retraite, décédé à Bellevue, le 26 août 1879*, Victor Rozier: Paris, 1879.
- Anon *Nouvelle biographie générale depuis les temps les plus reculés jusqu'à nos jours, Tome Treizième Dans-Dewlet*, Firmin Didot Frères: Paris, 1855; Descroizilles (François-Antoine-Henri), pp 793-794 par Guyot de Fère.
- Anon, Obituary. Antoine Baudoin Poggiale. *American Journal of Pharmacy* **1880**, 52, 59.
- Anon, On volumetrical analysis. *Pharmaceutical Journal* **1854**, 13, 284-287.
- Anon, Opening ceremony. *Proceedings of the Society for Analytical Chemistry* **1974**, 11 (9), 232-240.
- Anon, Society of Public Analyst. *Chemical News* **1874**, 30, 268-272.

- Anon, The origin of iodometry. *Annales de Chimie Analytique et Chimie Appliquée (Paris)* **1940**, 22, 3-4.
- Anon, Theophilus Redwood. *Proceedings of the Society for Analytical Chemistry* **1972**, 9 (3), 49-52.
- Anon, VAUQUELIN (Louis-Nicolas). En *Biographie Universelle Ancienne et Moderne Supplement, Tome 85*, Chez Beck: Paris, 1861; pp 213-219.
- AOAC, *Association of Official Analytical Chemists*, Official Methods of Analysis, 16th ed.; AOAC: Gaithersburg, MD, 1997; pp 28.1-28.3.
- Archer, M.; de Vos, B-J-; Viser, M.S. The preparation, assay and certification of aqueous ethanol reference solutions. *Accreditation and Quality Assurance* **2007**, 12 (3-4): 188-193.
- Arnaud, P. Theophile-Jules Pelouze (1807-1867): quelques éléments de la vie d'un grand chimiste du XIX^E siècle. *Actualité chimique* **2009**, 334, 48-54.
- Arnaud, P. T Theophile-Jules Pelouze (1807-1867) was one of the French pharmacists who has the most contributed to the evolution of organic chemistry in the first half of the 19th century. *Revue d'histoire de la pharmacie* **2015**, 62 (385), 79-100.
- Arvers, pharmacien, *Discours sur les Etablissements de blanchisserie berthollienne*, lu a la Société d'Emulation de Rouen, dans sa séance publique du 9 juin 1818.
- Asuero, A.G. *Boticarios secundum artem*, ABC de Sevilla, 07/09/2009.
- Asuero, A.G. *Carracido, hombre de ciencia*. Ciclo de Academia y Humanismo, Instituto de Academias de Andalucía.
- Asuero, A.G. El Libro Blanco de Grado en Farmacia, tierra de llegada o punto de partida ¿Quo vadis Pharmacy ?. *Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia* **2011**, 77 (3), 24-32.
- Asuero, A.G. Historia de la volumetría. I. La industria de los álcalis y del blanqueo y el análisis volumétrico. *Schironia* **2008a**, N° 7 Junio: 42-46.
- Asuero, A.G. Los halógenos ¿materia mineral farmacéutica?. *Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia (Madrid)* **2008b**, 74 (1), 51-64.
- Asuero, A.G.; Michalowski, T. Comprehensive Formulation of Titration Curves for Complex Acid-base System and its Analytical Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2011**, 41 (2), 151-187.
- Aterman, A. A historical note on the iodine-sulphuric acid reaction of amyloid. *Histochemistry* **1976**, 49 (2), 131-143.
- Balard, Mémoire sur une substance particulière contenue dans l'eau de la mer. *Annales de chimie et de physique* **1826**, 31, 337-381; *Journal de pharmacie et de chimie* **1826**, 12, 517-527.
- Baldwin, R.T. History of the chlorine industry. *Journal of Chemical Education* **1929a**, 4, 313-3139.
- Baldwin, R.T. Uses of chlorine. *Journal of Chemical Education* **1929b**, 4, 454-459.
- Barre-Drouin, C. *Descroizilles et l'affaire des cidres*. Thèse, Pharm. Rouen, 1995.
- Barwick, V.J.; Ellison, S.L.R. Estimating measurement uncertainty using a cause and effect reconciliation approach. Part 2. Measurement uncertainty estimates compared with collaborative trial expectation. *Analytical Communications* **1998**, 35 (11): 377-383.
- Baumé, A. *Chimie Expérimentale et Raisonné*, Chez P. Franc Didot: Paris, 1773.
- Baumé, A. *Elementos de Farmacia Teórica y Práctica*, Imprenta Real: Madrid, 1793; traducido por Domingo García Fernández.

- Baumé, A. *Éléments de Pharmacie Théorique et Pratique*, I, II y III, chez Lacombe: Paris, 1762-1769
- Béchamp, A. Sur la coloration de l'amidon par l'iode. *Journal de pharmacie et de chimie* **1855**, 28, 303-306.
- Beckurts, H. *Analytische Chemie für Apotheker*, Enke, F. (Ed.), 1896.
- Beckurts, H. *Die Methoden der Massanalyse*, Druce und Verlag con Friedr. Wieweg & Sohn: Braunschweig, 1913.
- Becquerel, A.C. Du carbonate de chaux cristallisé, et de l'action simultanée des matières sucrées ou mucilagineuses sur quelques oxides métalliques, par l'intermédiaire des alcalis et de terres. *Annales de chimie et de physique* **1831**, 47, 5-20.
- Belcher, R. Amplification reactions. *Talanta* **1968**, 15 (4), 357-366.
- Belcher, R. Amplification reactions. *Talanta* **1977**, 24 (8), 533-534.
- Belcher, R. Awards in analytical chemistry, *Analytical Proceedings* **1981**, 18 (5), 182-183.
- Belcher, R.; Stephen, W.I. Recommendations on use of the term amplification reactions. *Pure & Applied Chemistry* **1982**, 54 (12), 2553-2556.
- Bellet, P. Le Baron Louis-Jacques Thenard et les pharmaciens. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1992**, 80 (295), 407-410.
- Bensaude-Vincent, B. Concluding remarks: a view of the past through the lens of the present. *Osiris* **2014**, 29, 289-309.
- Bensaude-Vincent, B. *Historia de la Quimica*, Alianza Universidad: Madrid, 1977.
- Berman, A. Forsos, Mathurin-Joseph. En *Dictionnary of Scientific Biography*. Vol. 5, Charles Scribner's Sons: New York, 2008, pp 72-73.
- Berman, A. Gaultier de Claubry, Henri-François. En *Dictionnary of Scientific Biography*. Vol. 5, Charles Scribner's Sons: New York, 2008, pp 197-298.
- Berman, A. Poggiale, Antoine-Baudoin (ou Baudouin), en *Dictionary of Scientific Biography*, Vol. XI, Charles Scribner's Sons: New York, 1975, p. 51.
- Berthet, Moyen de doser la pureté des iodures de potassium du commerce. *Journal de pharmacie et de chimie* **1846**, 10, 187-192; Method of ascertain the purity of the commercial iodide of potassium. *Journal of Practical Chemistry* **1846**, 4, 457-460.
- Berthollet, *Arte del blanqueo por medio del ácido muriático oxigenado*, Imprenta Real: Madrid, 1796.
- Berthollet, *Description de l'art du blanchiment par l'acide muriatique oxygéné; et de quelques autres propriétés de cette liqueur, relatives aux arts*, Chez Fuchs: Paris, 1795.
- Berthollet, Description de l'art du blanchiment par l'acide muriatique oxygéné. Théorie du blanchiment, *Journal des Arts et Manufactures* **1794-1795**, 1, 192-255.
- Berthollet, Description du blanchiment des toiles et des fils par l'acide muriatique oxygéné, et de quelques autre propriétés de cette liqueur relative au arts. *Annales de chimie* **1789**, 2, 151-190.
- Berthollet, *Elementos del arte de teñir*, Tomo I, Imprenta Real: Madrid, 1795.
- Berthollet, *Éléments de l'art de la teinture, avec une description du blanchiment par l'acide muriatique oxygéné*. I y II. Chez Firmin Didot: Paris, 1791, 1804
- Berthollet, Mémoire sur l'acide marin dephogistiqué. *Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle* **1785**, 16, 321-325.

- Bertomeu, J.R. Química y esfera pública durante la ilustración en España. *Eidon*, Revista de la Fundación de Ciencias de la Salud 35 (julio-octubre) **2011**, 5 pp.
- Bertomeu Sánchez, J.R.; García Belmar, A. *La revolución química. Entre la historia y memoria*. Universitat de Valencia: Valencia, 2006.
- Bertomeu Sánchez, J.R.; Nieto Galán, A. (Eds.) *Chemistry, Medicine and Crime. Mateu J.B. Orfila (1787-1853) and his time*, Science History Publication: Sagamore Beach, MA, 2006.
- Bessonneau, V.; Thomas, O. Assessment of exposure to alcohol vapor from alcohol-based hand rubs. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. **2012**, 9 (3): 868-879.
- Bett, W.R. Theophilus Redwood (1806-1892). *Pharmaceutical Journal* **1956**, 177, 480.
- Bidois, A.; Soulard, F. Entre sciences et industrie chimique : la carrière provinciale de Jean-Pierre-Louis Girardin (1803-1884), savant, enseignant et vulgarisateur. En *Espaces de l'enseignement scientifique et technique, acteurs, savoirs, institutions XVII^e-XX^e siècles* ; d'Enfert, R.; Fonteneau, V. (Dir.), Herman : Paris, 2011, pp 119-129.
- Bierbrauer-Wurtz, I. de G. Winkler, Lajos Wilhelm. En *Dictionary of Scientific Biography, Vol. 14*, Charles Scribner's Sons : New York, 1976 ; pp 447-448.
- Biot, J.B. Notice sur Gay-Lussac, lue à la séance la société royale de Londres, le 30 novembre 1850. *Journal de Savants* **1850**, 705-718.
- Bizottasag, S. Winkler Lajos, 1863-1939. *Gyógyszerészet* **1963** (marcius), 81-92
- Blaedel, W.J.; Boguslaski, R.C. Chemical amplification in analysis: a Review. *Analytical Chemistry* **1978**, 50 (8), 1026-1032.
- Blaessinger, E. *Quelques grandes figures de la pharmacie militaire*, J.B. Bailliére et fils: Paris, 1948.
- Block, J.H.; Beale, J.M. *Wilson and Gisvold's Textbook of Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry*, 12th revised North American ed.: Philadelphia, PA, 2010.
- Blondeau, Discours prononcé par M. Blondeau, président de la Société de pharmacie, aux obsèques de M. Poggiale. *Journal de pharmacie et de chimie* **1879**, 30, 383-385.
- Blondel-Mégrelis. M Chimistes et pharmaciens, experts dans la société civile au XIX^e siècle. *L'Actualité Chimique* **2006**, 294 (février): 60-62.
- Bonnet, M.A. *Eloge d'Alphonse Dupasquier*. Imprimerie de León Noitel: Paris, 1849.
- Booksch, K.S. ; Kowalski, B.R. Theory of analytical chemistry. *Analytical Chemistry* **1994**, 66 (15), 782A-791A.
- Börner, A. Heinrich Beckurts. *Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel* **1930**, 59 (1), pp ii-3.
- Böttger, W. Acidimetrische und alkalimetrische titrationen unter Verwendung der Wasserstoffelectrode. *Zeitstrich für physikalische Chemie* **1897**, 24, 253-
- Boudet, F. Extrait des Annales de Chimie et de Physique. Nouvelle méthode d'analyser des eaux sulfureuses, l'iode réactif de l'acide sulfhydrique : sulfhydromètre ; par M. Alphonse Dupasquier, professeur de chimie, à Lyon. *Journal de pharmacie et des sciences accessoires* **1840**, 26, 576-578.
- Boudier, A. Le chimiste Henry Descroizilles, *Bulletin des Amys du Vieux Dieppe* **1952**, LVI.
- Bourgoin, Discours prononcé par M. Bourgoin, au nom de l'académie de médecine, sur la tombe de M. Poggiale. *Journal de pharmacie et de chimie* **1879**, 30, 379-383.
- Bouvet, M. A propos d'un article récent: Berthollet, Fourcroy, J-B. Dumas et Würtz étaient-ils pharmaciens ?. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1947**, 35 (117), 147-152.

- Brayer de Beauregard, Jean Baptiste Louis, *L'Honneur Français, ou Tableau des Personnages qui, depuis 1789 jusqu'à ce jour, ont contribué, à quelque titre que ce soit, à honorer le nom français*, Tome II, Léopold Collin: Paris, 1808 ; pp 452-453.
- Brian, H.; Marguerite, D. Why celebrate Joseph Lister? *Lancet* **2012**, 379, E39-E40.
- Briand, J.; Chaudé, E. ; Gaultier de Claubry, H.F. *Manuel Complete de Médecine Légale*, 7^{em} Ed., Bernard Neuhaus: Paris, 1863.
- British Pharmacopeia, Volume V; Her Majesty's The Stationary Office, HMSO: London, 2008; 1701-1702.
- Brock, W.H. *Justus von Liebig, The Chemical Gatekeeper*, Cambridge University Press: Cambridge, 1997, 2002.
- Brock, W.H. Penny, Frederick. En *Complete Dictionary of Scientific Biography*, Charles Scribner's Sons: New York, 2008, pp 510-511.
- Browne, C.A. Historical notes upon the domestic potash industry in early colonial and later times. *Journal of Chemical Education* **1926**, 3(7), 749-756.
- Browne, C.A. The "Banquet des chimistes" Paris, April 22 1867, *Journal of Chemical Education* **1938**, 15 (6), 253-259.
- Brumme, J.; Lopez-Ferrero, C. *La ciencia como diálogo entre teorías, textos y lenguas*. Frank & Timme: Berlin, 2015.
- Buignet, J. reseña de Traité d'analyse chimique par la méthode des volumes; par M. POGGIALE. *Journal de pharmacie et de chimie* **1858**, 457-466.
- Bunsen, R. Sur une méthode volumetrique d'une application très-générale. *Annales de Chimie et de physique (Paris)* **1854**, 41, 339-353.
- Bunsen, R. Ueber eine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit. *Justus Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie* **1853**, 86, 265-291.
- Bunsen, R. Vermehrter und verbesserter Abdruck, Verlag von C.F. Winter: Heidleber, 1857.
- Burgess, A.E.; Latham, J.L. Kinetics of fast brominations. A potentiometric study. *Journal of Chemical Education* **1969**, 46(6), 371-374.
- Burgot, J-L. *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*, Springer: New York, 2012.
- Burns, D.T. Kjeldahl, the Man, the Method and the Carlsberg Laboratory. *Analytical Proceedings* **1984**, 21(6), 210-214.
- Burns, D.T.; Müller, R.K.; Salzer, R.; Werner, G. *Important Figures of Analytical Chemistry from Germany in Brief Biographies (from the Middle Ages to the Twentieth Century)*. Springer: New York, 2014.
- Bussy, A.B. Nouvelles observations sur les deux variétés d'acides arsénieux (Commissionnaires MM Chevreul, Dumas, Pelouze). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 1847, 24, 774-776.
- Cadet, Lavoisier, Beaumé, Berthollet, Darcet, Rapport concernant les cidres de Normandie. *Mémoires de l'Académie des Sciences* **1786**, 479-506.
- Campbell, W.A. Analytical chemistry of the Leblanc Soda trade. *Proceedings of the Analytical Division of the Chemical Society* **1978**, 15, 208-210.
- Cap, P.A. Alphonse Dupasquier. En *Etude biographique pour servir à l'histoire des sciences*, Première Sériés, Chimistes – Naturalistes, Victor Masson: Paris, 1858, pp 303-306 [Extrait du *Journal de pharmacie et de chimie* **1848**, 14, 267-277].

- Cap, P.A. *Études biographiques pour servir a l'histoire des sciences, Première série – chimistes – naturalistes*, Libraire Victor Masson : Paris, 1857 ; Alphonse Dupasquier 1793-1848, pp 303-316.
- Cap, P.A. Pierre BAYEN chimiste 1725-1798. *Journal de Pharmacie et de chimie* **1865**, 1, 106-122.
- Caputi, A.; Ueda, M.; Brown, T. Spectrophotometric determination of ethanol in wine. *American Journal of the Enology and Viticulture* **1968**, 19(3), 160-165.
- Carmona I Cornet, A.M. *Historia de la Farmacia*, Barcelona, 2003.
- Carr, P.W. An interview with Piet Kolthoff. *Talanta* **1989**, 36(1-2): XI-XII.
- Cartwright, T. The British Pharmacopeia –happy 150th birthday to the “Chemist’s Bible”. *The Pharmaceutical Journal* **2014**, 292 (7794), 80.
- Celeste, M.; Azevedo, C.; Cavaleiro, A.M.V. The acid-base titration of a very weak acid: boric acid. *Journal of Chemical Education* **2012**, 89 (6), 767-770.
- Chabot, H. Le tribunal de la science. Les rapports négatifs à l’Académie des sciences comme illustrations d’un scientifiquement (in)correct (1795-1835). *Annales historiques de la Révolution française* **2000**, 320 (avril-juin), pp 1-9.
- Chalmers, A.; Szabadváy, F. Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) and analytical chemistry. *Talanta* **1980**, 27 (12), 1029-1036.
- Chaigneau, M. Le pharmacien Marcelin Berthollet et la pharmacie. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1992**, 80, 7-13.
- Chaptal, J.A. *Química aplicada a las artes*, traducida del francés al castellano por el Dr. D. Francisco Carbonell y Bravo, Catedrático de Química, Tomo Tercero, Imprenta de Brusi: Barcelona, 1816; p. 71.
- Chaptal, Vauquelin, Berthollet, Rapport sur un Mémoire de M. Curaudau. *Annales de chimie* **1811**, 80, 54-80. Suite 121-139.
- Chatten, L.G. (Ed.) *Pharmaceutical Chemistry, Vol I*, Edward Arnold, Marcel Dekker, New York, 1966.
- Chevalier, A. reseña de Traité d’Analyse Chimique par la méthode des volumes. *Journal de Chimie Médicale* **1858**, 254-256.
- Chevalier, Inauguration d’un monument a la mémoire de Louis-Nicolas Vauquelin. Notice biographique. *Journal de chimie médicale, de pharmacie, de toxicologie* **1850**, 6, 540-559.
- Chevalier, A. Un grand voyageur naturaliste normand: J.-J. La Billardiére (1755-1834). *Revue internationale de botanique appliquée et d’agriculture tropicale* **1953**, 33 (365-366), 97-124.
- Chirnside, R.C. Physics and the analyst. *The Analyst* **1945**, 70, 111-118.
- Chirnside, R.C.; Hamence, J.H. *The Practising Chemists: a History of the Society for Analytical Chemistry 1874-1974*, The Society for Analytical Chemistry: London, 1974.
- Christophe, R. L’Analyse volumétrique de 1790 à 1860. Caractéristiques et importance industrielle. Evolution des instruments. *Revue d'histoire des sciences* **1971**, 24(1), 25-44.
- Clare, P.; Clare, M. Alfred Henry Allen: an introduction. *Historical Group Newsletter and Summary of Papers No. 68*, Summer 2015.
- Clare, P.; Clare, M. The life and times of Alfred Henry Allen, Sheffield’s first public analyst. *Journal of the Association of Public Analysts (on line)* **2012**, 40, 39-49.
- Clarke, J.R. The kinetics of the bromate-bromide reaction. *Journal of the Chemical Education* **1970**, 47 (11), 775-778.

- Clet, E. *Alphonse Dupasquier. Notice sur sa vie et ses travaux*. Librairie médicale de Ch. Savy: Lyon, 1849.
- Coetzee, J.F. *Izaak Maurits Kolthoff, February 11, 1894-March 4 1993. Biographical Memoirs* 77, National Academy of Sciences, 1999, pp 176-197.
- Cohen, R.; Matzek, C.; Schlossec, S.; Huber, C.O. Amperometric determination of phenol bromination kinetics. *J. Chem. Educ.* **1981**, 58(10): 823-824.
- Coley, N.G. George Fordyce M.D., F.R.S. (1736-1802) Physician-chemist and eccentric. *Notes and Records of the Royal Society of London* **2001**, 55(3), 395-409.
- Colin, J.J. & Gaultier de Clauby, H.F. Mémoire sur les combinaisons de l'iode avec les substances végétales et animaux. *Annales de Chimie et de Physique (Paris)* **1814**, 90, 87-100.
- Colquhoun, J. On the life and writings of Claude-Louis Berthollet, *Annals of Philosophy* **1825**, 9, 1-18 ; 81-96 ; 161-185.
- Condier, Discours prononcé sur la tombe de M. Poggiale par M. Coudier, pharmacien inspecteur, membre du Conseil de Santé des armées. *Journal de pharmacie et de chimie* **1879**, 30, 376-379.
- Contant, J.P. *Contribution à l'histoire de l'Enseignement de la Pharmacie: l'Enseignement de la Chimie au Jardin Royal des Plantes de Paris*, These, Université de Strasbourg, Faculté de Pharmacie, A. Coneslant Cahors, 1952.
- Cordebard, H. *Discours Order de la Légion d'Honneur*, Imprimerie Belger-Levrault: Nancy-Paris-Strasbourg, 1939.
- Cordebard, H. *L'oxydation chromique en analyse quantitative: essais de généralisation des dosages chromométriques des substances organiques*, PhD Thèses, Société d'Impressions Typographiques, 1941, 405 pp.
- Cordebard, H. Titrimetric determination of organic substances by chromic acid oxidation. Use of stable nitro-chromic solution. *Journal de pharmacie et de chimie* **1939**, 30, 236-272.
- Crosland, M. Gay Lussac (1778-1850): a view of chemistry, industry and society in postrevolutionary France. *Endeavour* **1978**, 2(2), 52-56.
- Crosland, M. Gay Lussac, savant et bourgeois, Corlet Imprimeur, 1992 [Gay-Lussac, scientists and bourgeois, Cambridge University Press: Cambridge, 1978].
- Crosland, M. *Science under –CONTROL-. The French Academy of Sciences 1795-1914*, Cambridge University Press: Cambridge, 2002.
- Crowell, E.A.; Ough, C.S. Research Note. A modified procedure for alcohol determination by dichromate oxidation. *American Journal of the Enology and Viticulture* **1979**, 30 (1), 61-63.
- Cruz, G. Boric acid in Kjeldahl analysis. *Journal of Chemical Education* **2013**, 90 (12), 1645-1648.
- Curaudau, F.R. Mémoire pour faite suite a celui ayant pour titre Considérations générales sur les proprietes du gaz muriatique oxigene (le premier Memoire a été lu a i?institué le 5 mars 1810, et celui-ci, le 8 juillet 1811. *Journal de chimie, de physique et d'histoire naturelle* **1811a**, 73, 121-127.
- Curaudau, F.R. Professer de chimie applicable aux Arts, et Membre de plusieurs Sociétés savantes : A M.J.-C. Delaméthiere. *Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle* **1811b**, 73, 54-57.
- Cuvier, G. Eloge historique de Louis-Nicolas Vauquelin, Lu à l'Académie des Sciences, le 26 juillet 1831. *Memoires de l'Academie royale des sciences de l'Institut de France* **1833**, 12, ixl-lvj.

- Cuvier, Eloge Historique de M. Le Comte Berthollet. Lu à la séance publique du 7 juin 1824. *Memoires de l'Academie royale des sciences de l'Institut de France* **1829**, 8, clxxix-ccx.
- Damiens, M.A. *Halogènes et Composés Oxigenes du Chlore. Memoires de Scheele, Berthollet, Gay Lussac et Thenard, H. Davy, Balard, Courtois, H. Moissan, Millon, Gauthier-Villards*: Paris, 1938.
- Dann, G.E. Contribution of Martin Heinrich Klaproth to the development of chemistry. *Pharmazie* **1953**, 8 (9), 771-779.
- Davy, On a combination of oxymuriatic gas and oxygene gas. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1811**, 101, 155-162.
- D'Ambournay, Eloge historique de M. Descroizilles. En *Précis Analytique des Travaux de l'Académie Royale des Sciences, des Belles-lettres et des Arts de Rouen*, depuis sa fondation en 1744 jusqu'à l'époque de sa restauration, le 29 juin 1803. Tome Cinquième 1781 a 1793, Rouen, 1821; pp 289-291.
- de Fère, G. Descroizilles (François-Antoine-Henri). En *Nouvelle biographie générale depuis les temps les plus reculés jusqu'à nos jours, Tome Treizième Dans-Dewlet*, Firmin Didot Frères : Paris, 1855; pp 793-794.
- de Haen, E. Einfache und genaue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers. *Annalen der Chemie und Pharmazie* **1854**, XCI, 237-239.
- de Lerue, J.A. *Notice sur Descroizilles, chimiste, né a Dieppe, et sur les membres de sa famille*, Impr. De C-F. Lapiere: Rouen, 1875.
- de Morveau, G. Lavoisier, Berthollet, Fourcroy. *Méthode de nomenclature chimique*, Chez Cuchet: Paris, 1787.
- Demouy, A. Jean-Pierre Boudet, Reims pharmacist (1748-1828). *History of Science and Medicine* **2014**, 48 (3), 389-396.
- Deschamps, L. Allocution pour le centenaire de Descroizilles. *Bulletin de la Société Libre d'Emulation du commerce et de l'industrie de la Seine Inférieure*, Exercices 1924, 1925, Imprimerie Leon: Rouen, 1926; pp 165-172.
- Descroizilles Description et usages du berthollimètre, ou instrument d'épreuves pour l'acide muriatique oxigéné liquide, pour l'indigo et pour l'oxide de manganese; avec des observations sur l'art de graver le verre par le gaz acide fluorique. *Journal des Arts et Manufactures* **1794-1795**, 1, 256-276.
- Descroizilles aîné Notices sur les alcalis du commerce (Lues dans la Séance du 5 thermidor an 13, à l'Académie de Rouen). *Annales de Chimie et de physique (Paris)* **1806**, 58, 175-183; Notices sur les alcalis du commerce, Bernal, Paris, 1806, 57 pp.
- Descroizilles senior On the alkalies of commerce, and on the least expensive process for ascertain their commercial value by means of the instrument called the alkali-meter. *Philosophical Magazine* **1807**, 28, 171-178; 244-253; 311-316.
- Descroizilles aîné Notices sur les alcalis du commerce. Seconde partie. *Annales de Chimie* **1810**, 62, 514-529.
- Descroizilles, *Notices sur l'alcali-mètre et autres tubes chimico-métriques, ou sur le polymètre-chimique, et sur un petit alambic pour l'essai des vins*, Troisième Ed. : Chez l'Auteur et chez CHEVALIER : Paris, 1824.
- Descroizilles, *Notices sur l'alcalimètre, et autres tubes chimico-métriques, ou sur le polymetre chimique, et sur un petit alambic pour l'essai des vins. Opuscule utile aux fabricants, commerciens et consommateurs de soude, de potasse, de savon, de vinaigre et d'eau-de-vie*. Quatrième édition, revue et corrigée, chez l'Ingénieur Chevalier: Paris, 1830.

- Devaux, G. De la photographie à la chrysothérapie: le sel de Fordos et Gelis, *Revue d'histoire de la pharmacie* **1999**, 87 (323), 347-354.
- Devaux, G. Grands pharmaciens : Georges Denigès (1859-1951). Quelques aspects de son œuvre en chimie analytique. *Revue d'histoire de la pharmacie* **2002**, 90 (336), 717-727.
- Devaux, G. Pharmaciens aquitains célèbres. *Bulletin de la Société Pharmaceutique de Bordeaux*, **2004**, 143, 87-96.
- Devleeschouwer, N.; Libeer, J.C.; Martens, F.K.; Neels, H.; van Damme, M.; Verstraete, A.; Deveaux, M.; Wallemcq, P.E. Blood alcohol testing: comparison of the performance obtained with the different methods used in the Belgian external quality assessment schemes. *Clin. Chem. Lab. Med.* **2004**, 42 (1), 57-61.
- de Lerue, J.A. *Notice sur Descroizilles, chimiste, né a Dieppe, et sur les membres de sa famille*, Impr. De C-F. Lapierre: Rouen, 1875.
- de Milt, C. Early chemistry at le Jardin du Roi. *Journal of Chemical Education* **1941**, 18 (11), 503-509.
- Dillemann, G. Les médailles récompenses des étudiants en pharmacie lauréate aux concours des prix. 2^e p^{te} : les prix de l'Ecole de Pharmacie de Paris (1804-1841). *Revue d'histoire de la pharmacie* **1985**, 73 (265), 166-182.
- Dolivo, A. Pharmaciens-botanistes à Genève et dans la canton de Vaud aux XIX^e et XX^e siècle. *Bulletin de la Société Vandoise des Sciences Naturelles* **2000-2001**, 87 (3), 211-227.
- Dorubet, D.; Mircea, C. Astarastoe, V.; Butnaru, E. Validation of a GC/MS method for ethanol quantitative analysis using as internal standard tert-butanol. *Farmacia* **2011**, 59(5), 721-728.
- Dorvault, F. *L'Officine ou répertoire général de pharmacie pratique*; 1867, pp 24-25.
- Dorveaux, Vauquelin fut-il membre de l'Académie Royale des Sciences ?. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1932**, 10 (78), 57-60.
- Dorveaux, P. Apothicaires membres de l'Académie Royale des Sciences : IX Guillaume-François Rouelle. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1933**, 21 (84), 169-186.
- Dorveaux, P. Apothicaires membres de l'Académie Royale des Sciences: XII Antoine Baumé. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1936**, 24 (95), 345-353.
- Dorveaux, P. Apothicaires membres de l'Académie Royale des Sciences : XIII Bertrand Pelletier. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1937**, 25 (97), 5-24.
- Dorveaux, P. Les grands pharmaciens: apothicaires membres de l'Académie Royale des Sciences. *Bulletin de la Société d'histoire de la pharmacie* **1929**, 17 (64), 289-298.
- Dorveaux, P. Les grands pharmaciens. VI Antoine Baumé. *Bulletin de la Société d'histoire de la pharmacie* **1918**, 6 (19), 345-352.
- Dorveaux, P. L'invention de l'eau de Javel. *Bulletin de la société d'histoire de la pharmacie* **1929**, 63, 286
- Dubowski, K.M. *Manual for Analysis of Ethanol in Biological Fluids*, Report No. DOT-TSC-HHTSA-76,4, University of Oklahoma Health Sciences Center, January 1977; pp 89-91.
- Donnelly, J. Consultants, managers, testing slaves: changing roles for the chemists in the British alkali industry, 1850-1920. *Technology & Culture* **1994**, 35 (1), 100-128.
- Duclaux, E. Sur l'iodure d'amidon. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **1872**, 74, 533-534.
- Dumas, Eloge de M. Antoine-Jérôme Balard, lu dans la séance publique annuelle de l'Académie des Sciences, du 10 mars 1979. *Mémoires de l'Académie des Sciences de L'Institut de France* **41**: LV-LXXX.

- Dumas, *Eloge historique de Jules Pelouze, lu dans la séance publique annuelle du 11 juillet 1870*, Institut de France, F. Didot Frères fils et Cie, 1873 (Extrait des Mémoires de l'Académie des Sciences t. XXXVIII).
- Dumas, M.E. Essai sur la fabrication des monnaies. Discours de réception à l'Académie de Rouen de M.E. Dumas, 1856. *Précis Analytique des Travaux de l'Académie Royale des Sciences, des Belles-lettres et des Arts de Rouen* **1856**, 217-239.
- Dumas, Pelouze, Rapport sur une nouvelle méthode d'analyse des eaux minérales sulfureuses, proposée par M. DUPASQUIER, professeur de chimie à l'Ecole de Médecine de Lyon et à l'Ecole Lamartinière, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **1841**, 13, 333-335.
- Dunn, L.C. "Johannsen, Wilhelm Ludwig". In *Dictionary of Scientific Biography*, Gillispie, C.C. (Ed.); American Council of Learned Societies: Charles Scribner's Sons, New York, Vol 7, 1971, pp 113-115.
- Dupasquier, A. *Histoire chimique, médicale et topographique de l'eau minérale sulfureuse et de l'établissement thermal D'Allevard (Isère)*, J-B. Baillière Libraire: Paris, 1841.
- Dupasquier, A. Moyen de déterminer isolément, par l'emploi du sulfhydromètre, la quantité du soufre des hyposulfites qui se trouvent réunis aux sulfures et à l'acide sulfhydrique, dans quelques eaux sulfureuses dégénérées au contact de l'air. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **1843**, 1307-1311.
- Dupasquier, A. *Notice sur l'eau sulfureuse d'Allevard, Isère ; sur sa conservation et les avantages de son emploi dans la pratique médicale*. Imprimerie de Gabriel Rossary: Lyon, 1838.
- Dupasquier, A. Nouvelle méthode d'analyse des eaux sulfureuses, l'iode réactive de l'acide sulfhydrique, sulfhydrometre. *Annales de Chimie et de Physique (Paris)* **1840**, 73, 310-315.
- Dupasquier, A. *Mémoire sur la construction et l'emploi du sulfydromètre, contenant tous les détails nécessaires pour procéder à l'analyse des eaux sulfureuses au moyen de l'iode*, Balliere (precedido del indorme dado en el Instituto -Academia de Ciencias- por M.M. Dumas y Pelouze, 1841.
- Dupasquier, A. New method of analysing sulphurous waters, and the reaction of iodine with sulphydric acid. *American Journal of Pharmacy* **1842**, 13, 82-83.
- Dupasquier, A. New method of analysing sulphurous waters. Iodine as a test for hydro-sulphuric acid-sulfo-hydrometer. *The Chemist* **1840**, 1, 330-331.
- Durhat, G.; Vigner, J.-L. L'eau de Javel: sa chimie et son action biochimique. *Bulletin de L'Union des Physiciens* **1997**, N° 792, 451-471.
- Duval, C. Du Berthollet de Descroizilles à la sonde de Castaing. *Pure and Applied Chemistry* **1971**, 25 (4), 695-708.
- Duval, C. Francois Descroizilles, the inventor of volumetric analysis. *Journal of Chemical Education* **1951**, 28 (10), 508-519.
- Duval, C. Francois Antoine-Henri Descroizilles (1751-1825) inventeur of volumétrie. *Chimie Analytique* **1951**, 196-203; 228-234.
- Dyer, B.; Mitchell, C.A. *The Society of Public Analysts and other analytical chemists: some reminiscences of its first five years and a review of its activities*, W. Heffer & Sons: Cambridge, 1932.
- Eddy, M.D.; Mauskopf, S.H.; Newman, W.R. An introduction to chemical knowledge in the early modern world. *Osiris* **2014**, 29, 1-15.
- Emptoz, G. Le binôme Gay-Lussac et Thenard: une longue amitié. *Bulletin de la SABIX* **2012**, 50, 31-42.

- Entz, B. The dissolved oxygen determination method is 120 years old. In memoriam Lajos Winkler (1863-1939) and Rezco Maucha (1882-1964). *Acta Zoologica Academia Scientiarum Hungarica* **2008**, 53 (suppl. 1), 7-11.
- Esteve de Sagra, J. *Historia de la Farmacia*, Masson : Barcelona, 2004.
- Faber, E. Frémy, Edmond. En *Dictionary of Scientific Biography*, Vol. 5, Charles Scribner's Sons: New York, 1972; pp 157-158.
- Farrar, W.V. The origin of normality. *Education in Chemistry* **1967**, 4, 277-279.
- Fehling, H. Die quantitative Bestimmung von Zucker und stärke mittelst Kupfervitriol. *Annalen der Chemie und Pharmazie* **1849**, 72(1), 106-113.
- Felber, H. Titrimetry at a metrological level. *Metrologia* **2003**, 40, 249-254.
- Feller, F.-X. *Biographie Universelle des hommes qui sont fait un nom*, Tome Troisième, CO-FOX, J.B. Pélagand: Paris, 1867; Descroisilles (François-Antoine-Henri), p. 254.
- Finlayson, M.E.; Lee, D.G. Oxidation of ethanol by chromium(VI), a kinetics experiment for freshmen. *Journal of Chemical Education* **1971**, 48(7): 473-474.
- Flahaut, J. Henry Moissan, un chimiste prestigieux. *Annales Pharmaceutiques Françaises* **2008**, 66(1): 39-44.
- Fordos, J. ; Gelis, A. Analyse des composés oxygénés du soufre. *Annales de chimie et de physique*, **1843**, 8, 105-110.
- Fordos, J.; Gelis, A. Deuxième Note sur l'analyse des composés oxygénés du soufre. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **1847**, 625-626 ; *Annales de chimie et de physique* **1848**, 22, 60-66.
- Fordos, J.; Gelis, A. Mémoire sur un nouvel oxacide de soufre. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **1842**, 15, 920-923, *Annales de chimie* **1842**, 6, 484-493; *Journal de pharmacie et de chimie* **1843**, 3, 100-109.
- Fordos, J.; Gelis, A. Note sur la chlorimétrie et sur la transformation spontanée des hypochlorites en chlorites. *Journal de pharmacie et de chimie* **1855**, 28, 370-374 ; On chlorometry, and on the spontaneous transformation of hypochlorites into chlorites. *The Chemist* **1855**, 25, 147-149.
- Fordos, J.; Gelis, A. Note sur les moyens de reconnaître la présence de l'acide sulfureux dans les produits du commerce. *Journal de pharmacie et de chimie* **1843**, 3, 109-112.
- Fordos, J.; Gelis, A. Nouveau Mémoire sur les acides du soufre. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **1847**, 25, 623-625 ; *Annales de chimie et de physique* **1848**, 22, 66-84.
- Fordos, J.; Gelis, A. Observations critiques sur l'emploi du permanganate de potasse dans l'analyse des composés de soufre. *Journal de pharmacie et de chimie* **1859**, 36, 113-121.
- Fordos, J.; Gelis, A. Second mémoire sur les combinaisons du soufre et de l'oxygène. *Annales de chimie et de physique* **1843**, 346-354.
- Fors, H. *Mutual Favours, The Social and Scientific Practice of Eighteenth-Century Swedish Chemistry*, PhD Thesis, Uppsala University, Uppsala, 2003.
- Fournier, J. Louis-Joseph Proust (1754-1826) était-il pharmacien?. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1999**, 87 (321), 77-91.
- Francés Causapé, M.J. Justus von Liebig: un docente en Química Orgánica y su influencia en la farmacia española. *Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia* **2003**, 69 (4), 563-577.

- Frère, E. *Manuel du Biographe Normand, Tome Premier*, Librairie Guénégaud – Marc Pénau et Cie: Paris, 1858; Descroizilles père (François) ; Descroizilles (Franc-Henri); Descroizilles (Frédéric), pp 344-345.
- Freund, H. *Henri Cordebard, un Pharmacien Célèbre. Vie, Oeuvre, Dosage de l'Alcool dans le Sang*. Thesis Diplome D'Etat Dr Pharmacie, Université de Nancy I, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques: Nancy, 1991.
- Friedemann, T.E. Chemical testing procedures for the determination of ethyl alcohol. *Journal of the American Medical Association* **1959**, 170(1): 47-71.
- Friedenthal, H.W. Bestimmung der Reaktion einer Flüssigkeit mit Hilfe von Indikatoren. *Zeitschrift für Elektrochemie* **1904**, 10, 113-119.
- Friedrich, C. Wissenschaftliche schulen und die Marburger Pharmazie (History of pharmacy: scientific schools and the Marburger pharmacy). *Pharmazeutische Zeitung* **2001**, 146 (28), 28-36.
- Fruton, J.S. *Contrast in Scientific Style*. American Philosophical Society: Philadelphia, 1990, p. 286.
- Gago, R. The new chemistry in Spain. *Osiris* **1988**, 4, 169-192.
- Gallard, H.; Pellizzari, F.; Croué, J.P.; Leguve, B. Rate constants of reactions of bromine with phenols in aqueous solutions. *Water Research* **2003**, 37 (12): 2883-2892.
- García Belmar, A.; Bertomeu Sánchez, J.C. *Nombrar la materia, una introducción histórica a la terminología química*. Ediciones del Serbal: Barcelona, 1999.
- Garfield, E. The evolution of the science citation index. *International Microbiology* **2007**, 10, 65-69.
- Gardziella, A.; Pilato, L.A.; Knop, A., *Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety, and Ecology*, 2nd ed; Springer-Verlag: Berlin, 2000; p. 501.
- Gaultier de Claubry, H. De la détermination dans les eaux naturelles ou minérales, des proportions des acides carbonique ou sulfhydrique libres ou combinés aux bases. *Journal de pharmacie et de chimie* **1861**, 43, 167-173.
- Gaultier de Claubry, Dosage de l'étain par les volumes. *Journal de chimie médicale, de pharmacie, de toxicologie* **1846**, 2, 36-37.
- Gaultier de Claubry, H.F. Eloge de M.E. Robiquet, prononcé a la séance de l'Ecole de Pharmacie, le 14 novembre 1860. *Journal de pharmacie et de chimie* **1861**, 39, 5-33.
- Gaultier de Claubry, H.-F. Recherches sur l'existence de l'iode dans l'eau de la mer, et dans les plantes qui produisent la soude de varech, et analyse de plusieurs plantes de la famille des algues. *Annales de Chimie* **1815**, 93, 75-110 ; 113-137 ; también publicado en l'Imprimerie de Feugueray : Paris, 1815.
- Gaultier de Claubry, H. reseña de Traité d'analyse chimique par la méthode des volumes, para A-B- POGGIALE. *Annales d'Hygiène Publique et de Médecine Légale* **1859**, 11, 234-237.
- Gaultier de Claubry, H.-F. *Traité Élémentaire de Chimie Légal dans lequel est décrite la marche a suivre dans les recherches toxicologiques et dans les applications de la chimie aux diverses questions criminelles, civiles, commerciales et administratives*, B. Neujaus Ed. : Paris, 1852.
- Gautier de Claubry, H.-F. *Tratado de Química Legal*, traducido al castellano con adiciones por Antonio Casares, farmacéutico y Catedrático de Química, Imprenta y Tipografía de D. Juan Rey Romero : Santiago, 1852.

- Gay-Lussac Essai des potasses du commerce. *Annales de Chimie et de Physique (Paris)* **1818**, 39, 337-368.
- Girardin, M.J. *Leçons de Chimie Élémentaire appliquée aux Arts Industriels*, Quatrième édition, II Chimie Organique, Victor Masson et Fils: Paris, 1861, pp 370-371, p. 677.
- Glässer, E. Károly Than, the founding father of the hungarian scientific chemistry and pharmacist education; <http://www.shp-asso.org/medias/docs/1-P43.pdf>
- Goldman, J. A. Oxidation Reduction Equilibria and Titration Curves. In *Treatise on Analytical Chemistry, Part 1, Theory and Practice, Volume 3, Section D, Solution Equilibria and Chemistry (Continued)*; Kolthoff, I. M.; Elving, P. J., Eds.; Wiley: New York, 1983; Ch. 24; pp –79.
- Gooch, F.A.; Heath, F.H. The iodometric estimation of copper. *American Journal of Science* **1907**, 24, 65-74.
- Goullé, J-P.; Lacroix, C. Alcoolémie: aspects médico-légaux blood ethanol in légal médecine. *Journal de médecine légale droit médical* **2000**, 43 (1): 54-66.
- Grandeau, D.L. Banquet des chimistes. *Revue des cours scientifiques de la France et de l'étranger* **1867**, 4, 395-400.
- Granville, A.B. An account of the life and writings of Baron Guyton de Morveau. *The Quarterly Journal* **1817**, 3, 249-296.
- Guilbert, Ph.J.Et.Vt. *Mémoires Biographiques et Littéraires, par ordre alphabétique, sur les hommes qui se sont fait remarquer dans le Département de la Seine-Inférieure, par leurs écrits leurs actions, leurs talents, leurs vertus, etc.*, Tome Deuxième, Chez F. Mari : Rouen, 1812; Descroisilles, pp 486-487.
- Guitard, E-H. Deyeux premier pharmacien de Napoleon : Robert Anchel, in La Revue des spécialités 1933. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1933**, 21 (84), 195-196.
- Guo, G.; Lin, F. The bromination kinetics of phenolic compounds in aqueous solutions. *J. Hazardous Materials* **2009**, 170 (2-3), 645-651.
- Guymon, J.F.; Crowell, E.A. The chemical determination of alcohol in wines and spillage by dichromate. *Journal of the Association of Official Agricultural Chemists* **1959**, 42: 393-398.
- Handford, J.R. *Chemistry at the Jardin du Roi from D'Avisson to Macquer*, M.Sc. Thesis, University College: London, 1958.
- Hansen, E.H. The Current Status of Analytical Chemistry in Denmark. A Personnel View. *Analytical Proceedings* **1993**, 30 (1), 3-9.
- Hasenclever, R. Erinnerungen an Friedrich Mohr. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1900**, 33 (3), 3827-3838.
- Hawks, R.L.; Chiang, C.N. *Urine Testing for Drugs of Abuse*, NIDA Research Monograph Series 73; Rockville, Maryland, 1986; p. 103.
- Heilmann, A.; Müller-Jahncke, W.D. Zum 100. Todestag: Robert Wilhelm Bunsen und die Pharmazie (The 100th dead Anniversary: Robert Bunsen and pharmacy). *Pharmazeutische Zeitung* **1999**, 144 (30), 10-15.
- Henry fils, O. Description d'un colorimètre, et moyen de connaître la qualité relative des indigos et d'autres matières colorantes, par M. Houtou-Labillardière, professeur de chimie à Rouen. *Journal de pharmacie et des sciences accessoires* **1827**, 13, 610-613.
- Henry, O. Additions au sulfhydromètre. *Journal de pharmacie et de chimie* **1842**, 2, 32-35.

- Henry, O. père ; Henry, O. fils *Traité pratique d'analyse chimique des eaux minérales potables et économiques avec leurs principales applications à l'hygiène et à l'industrie*, Gelmer Baillière : Paris, 1858.
- Henry, W. Account of a series of experiments, undertaken with the view of decomposing the muriatic acid. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1800**, 90, 188-203.
- Henry, W. *Éléments de Chimie Expérimentale*, traduit de l'anglais par H.F. Gaultier-Claubry, 6^{ème} Ed. (dedicated a Dalton) (I II), Chez Magimel, Libraire pour l'art militaire: Paris, 1812.
- Higby, G-J- Practical Pharmacy by Mohr, Redwood and Procter: an international pharmacy textbook. *Pharmaceutical Historian* **1984**, 26(2), 97-102.
- Irving, H. The centenary of Penny's process: a landmark in the history of analytical chemistry. *Science Progress* **1951**, 39 (153), 63-66.
- Hoefler, Descroizilles (François-Antoine-Henri). En *Nouvelle Biographie Générale depuis les temps le plus reculés jusqu'à nos jours*, MM. Firmin Didot Frères : Paris, Tome Treizième; pp 794.
- Hodges, J.S. Rheophilus Redwood (1806-1892) First Professor of Pharmacy of the Pharmaceutical Society School;
<http://www.bbc.co.uk/arts/yourpaintings/paintings/theophilus-redwood-18061892-first-professor-of-pharmacy-at86879>
- Holmes, F.L. The complementary of teaching and research in Liebig's laboratory. *Osiris* **1989**, 5, 121-164.
- Holter, H.; Møller, K.M. *The Carlsberg Laboratory 1876/1976*. The Carlsberg Foundation: Rhodos, Denmark, 1976.
- Hoppe, G.; Damaschun, F.; Wappler, G. An appreciation of Martin Heinrich Klaproth as a mineral chemist. *Pharmazie* **1987**, 42 (4), 266-267.
- Houtou-Labillardière Sur un nouveau moyen de mesurer la force des matières employées dans le blanchiment eu général, et sur la composition du chlorure de chaux sec. *Précis Analytique des Travaux de l'Académie Royale des Sciences, des Belles-lettres et des Arts de Rouen*, pendant l'année 1824; **1825**, 74-83.
- Houtou-Labillardière, Nouvelles observations sur un chloromètre, publié le 2 avril 1824. *Journal de Pharmacie et des Sciences accessoires* **1826**, 12, 264-268.
- HP Hydrology Project, Training module # WQ-11. *The chemistry of dissolved oxygen measurements*, New Delhi, May 1999.
- Hübl, Eine allgemein anwendbare Methode zur Untersuchung der Fette. *Dingler's Polytechnisches Journal* **1884**, 253, 281-295.
- Hübl, General method of examining fats (Dingl. Polyt. J. 253, 281-295. *Journal of the Chemical Society*, Abstracts **1884**, 46, 1435-1437.
- Hudson, J. *The History of Chemistry*, The Macmillan Press Ltd: Houndmills, 1992, p. 234.
- Hirano, K.; Masakatsu, A. Phenolic resins -100 years of progress and their future. *Reactive Functional Polymer* **2013**, 73(2): 256-269.
- Ince, J. "Obituary". *Pharmaceutical Journal and Transactions* 93 rd series, 22, 5, **1891-1892**, 763-768.
- Jacques, J. Le cours de chimie de G.F. Rouelle recueilli par Diderot. *Revue d'histoire des sciences* **1985**, 38 (1), 43-53.
- Jacques, K.A.; Lyons, T.P.; Keksall, D.R. *The Alcohol Textbook*, 4th ed.; Nottingham University Press: Nottingham, 2003.

- Jain, N.C.; Cravey, R.H. (1972) Analysis of alcohol I. A review of chemical and infrared methods. *Journal of Chromatographic Science* **1972**, 10 (5), 257-262.
- James, F.A.J.L. (Ed.) *The Correspondence of Michael Faraday, Vol. 3, 1841-1848*, The Institution of Engineering and Technology: London, U.K., 1996, 2013, p. 161.
- Janos, H. A pesti tudományegyetem néhány kiváló gyógyszerész- tanítványa és-professzora. *Comm. Hist. Artis Med.* 57-59, 303-310.
- Jaulmes, P.; Mestres, R. Dosages des alcools par oxidation. *Chimie Analytique* **1958**, 40, 413-424.
- Johannsen, W. Johan Kjeldahl 1849-1900. *CR Trav. Lab. Carlsb.* (Edition Française) **1903**, 5, I-VIII
- Johannsen, W. Johan Kjeldahl 1849-1900. Obituary. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1900**, 33(3), 3881-3888.
- Johansson, A. The development of the titration methods, some historical annotations. *Analytica Chimica Acta* **1988**, 206, 97-109.
- Jones, A.W. Measuring alcohol in blood and breath for forensic purposes –a historical review. *Forensic Science Reviews* **1996**, 8 (1), 13-44.
- Jones, M.; Mullen, M.W. Some aspects of the Winkler determination of oxygen in water. *Talanta* **1973**, 20, 327-329.
- Julia de Fontenelle, J.S.E. Nouveau chloromètre. Extrait. *Journal de Chimie Médicale, de Pharmacie et de Toxicologie* **1826**, 2(3), 130-131; Finge Bemerkungen ufre ein chlorometer. *Dingler's Polytechnische Journal* **1826**, 21, 263-265.
- Julien, P. O. Henry, pharmacien et nouvelliste. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1988**, 76 (278), 249-251.
- Julien, P. Quelques inventions extra-pharmaceutiques de pharmaciens français sous le leur Empire. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1986**, 74 (271), 275-284.
- Kaiser, E. Clinical Chemistry in Austria. Past –present- future. Reflections on the occasion of the 25th anniversary of the Austrian Society for Clinical Chemistry. *European Journal of Clinical Chemistry and Biochemistry* **1994**, 32, 579-582.
- Kauffman, G.B. Karoly Than (1834-1908), founder of modern Hungarian chemistry. *Journal of Chemical Education* **1989**, 66 (3), 213-216.
- Kauffman, G.B. Lecture demonstrations, past and present. *The Chemical Educator* **1996**, 1(5), 1-33.
- Kauffman, G.B.; Adloff, J.-P. The 150th anniversary of the first international congress of chemistry, Karlsruhe, Germany, September 3-5, 1860. *The Chemical Educator* **2010**, 15, 309-320.
- Kersaint, G. Antoine-François de Fourcroy (1755-1809), sa vie et son œuvre. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1967**, 55 (195), 589-596.
- King, B. Review of the potential of titrimetry as a primary method. *Metrologia* **1997**, 34 (1), 77-82.
- King, B.; Lawn, R. International interlaboratory study of forensic ethanol standards. *Analyst* **1999**, 124 (7), 1123-1130.
- Kirschke, M. Liebig, his university professor Karl Wilhelm Gottlob Kastner (1783-1858) and his problematic relation with romantic natural philosophy. *Ambix* **2003**, 50 (1), 3-24.
- Kjeldahl J. New Method for the Determination of Nitrogen. *Chemical News* **1883a**, 48 (1240), 101-102.

- Kjeldahl, J. Et Destillationsapparat til Brug ved Kvaelstofbestemmelse. *Medd. Carlsb. Lab.* **1888a**, 2(5), 197-198; Un Appareil Distillatoire a l'Usage de la Determination de l'Azote (French summary: *Résumé du CR Trav. Lab. Carlsb.*; separately paged section)) 2(5).
- Kjeldahl, J. Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern. *Z. Anal. Chem.* **1883b**, 22, 366-382; En ny Methode til Kvaelstofbestemmelse i organiske Stoffer. *Medd. Carlsb. Lab.* **1883b**, 2(1), 1-27; Sur une Nouvelle Méthode de Dosage de l'Azote dans les Substances Organiques (French summary: *Résumé du CR Trav. Lab. Carlsb.*; separately paged section) **1883b**, 2 (Juni), 1-12.
- Kjeldahl, J. Nogle Bemaerkninger om den jodometriske Syretitrering. *Medd. Lab. Carlsb.* **1888b**, 2(5), 323-329; Quelques Remarques sur le Dosage Iodometrique des Acides (French summary: *Résumé du CR Trav. Lab. Carlsb.*; separately paged section)) 2(5), 193-196.
- Klein, U. Apothecary-Chemists in Eighteen-Century Germany. En *New Narratives in Eighteenth-Century Chemistry*, Springer: Dordrech, 2007, pp 97-137.
- Klein, U. Apothecary's shops, laboratories, and chemical manufacture in eighteenth-century Germany. En *The Mindful Hand: inquiry and invention from the late Renaissance to early Industrialization*; Lissa, R.; Schaffer, S.; Dear, P. (Eds.); Edita: Amsterdam, 2007, pp 247-276.
- Klein, U. Artisanal-scientific experts in eighteenth-century France and Germany. *Annals of Science* **2012**, 69(3), 303-306.
- Klein, U. Not a pure science: chemistry in the 18th and 19th Centuries. *Science* **2004**, 306, 981-982.
- Klein, U. Pharmaceutical and chemical laboratories in eighteenth-century Germany. *Proceedings of the 6th International Conference on the History of Chemistry, Neighbors and Territories, The evolving identity of chemistry*; Bertomeu Sanzhez, J.R.; Burns, D.T.; van Tiggelen, B. (Eds.); Leuven, Belgium, 28 August-1 September; Mémosciences asbl: Lovain-la-neuve, Belgium, 2008, pp 343-345.
- Klein, U.; Lefèvre, W. *Materials in Eighteenth-Century Science: A Historical Ontology*. Massachusetts Institute of Technology, 2007.
- Kolthoff, I.M.; Belcher, R. *Volumetric Analysis. Volume III. Titration Methods: Oxidation-Reduction Reactions*; Interscience Publishers, Inc.: New York, 1957; 534-539.
- Knop, W. Ueber Anwendung des Broms zum Bromiren organischer Substanzen nach quantitative bestimmbaren Verhältnissen, und eine maassanalytische Poüfungsmethode für Fette und flüchtige Oele. *Chemisch-pharmaceutisches Central-Blatt* **1854**, 25, 321-332.
- Knop, W. Ueber einige bromirte flüchtige Oele und Fette. *Chemisch-pharmaceutisches Central-Blatt* **1854**, 25, 498-501.
- Knop, W. Weitere Mittheilungen über maasanalyt- Untersuchung mittels Brom, in specieller Anwendung auf Fette und flüchtige Oele. . *Chemisch-pharmaceutisches Central-Blatt* **1854**, 25, 403-414.
- Knothe, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? *Journal of the American Oil Chemist's Society* **2002**, 79 (9), 847-854.
- Koppescheer, W-F. Analyse volumétrique du phénol. *Le Moniteur Scientifique* **1878**, 20, 412-417.
- Koppeschaar, W. F Maassanalytischen Bestimmung des Phenols. *Zeitschrift für Analytische Chemie* **1876**, 15: 233-245.
- Koppeschaar, W.F. Volumetric estimation of phenol. *Journal of Chemical Society* **1877**, 31, 746-747.
- Koppeschaar, W. F. Volumetric determination of phenol. *Analyst* **1876**, 1, 116-117.

- Krause, D.; Wehner, H.-D. Blood alcohol/congeners of alcoholic beverages. *Forensic Science International* **2004**, 144(2), 177-183.
- Kremer, E.; Urdang, G. *History of Pharmacy*, 2nd ed., J.B. Lippincott Company: Philadelphia, 1951.
- Labrude, P. De quelques pharmaciens célèbres, aux noms sur des plaques de Rues ou ignores par elles, a Nancy et dans l'agglomération nancéienne. *Bulletin des Académie et Société Lorraine des Sciences* **1997**, 36 (4), 171-181.
- Labrude, P. Henri Cordebard et le dosage de l'alcool dans le sang : Hélène Freund, Henri Cordebard, un pharmacien célèbre. Vie, œuvre, dosage de l'alcool dans le sang. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1991**, 79 (291), 484.
- Labrude, P. Le professeur Bruntz, la transformation des Ecoles supérieures de pharmacie en Facultés et la question de la création du diplôme d'Etat de docteur en pharmacie. *Revue d'histoire de la pharmacie* **2000**, 88 (328), 509-519.
- Labrude, P. Les pharmaciens au College de France (1er Partie). *Actualités Pharmacéutiques* **1997**, n° 358, 69-71.
- Labrude, P. Les enseignants qui ont donne leur nom des salles et amphithéâtres de la Faculté de Pharmacie de Nancy. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1988**, 35 (279), 361-368.
- Labrude, P. Les pharmaciens des établissements hospitaliers de Nancy autres que le Centre hospitalier universitaire. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1996**, 84 (312), 123-125.
- Labrude, P. Les pharmaciens et l'histoire de la titrimétrie : Philippe Jaussaud, « Historie de la titrimétrie » in Les Actualités Pharmaceutiques n° 334, 1995, à n° 338, 1996. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1996**, 84 (309), 207-208.
- Labrude, P. Pharmaciens militaires. *Revue d'histoire de la pharmacie* **2004**, 92 (344), 664-666.
- Lafont, O. De l'apprentissage au Prix Nobel: le fabuleux destin d'Henry Moissan. *Annales Pharmaceutiques Françaises* **2008**, 66(1): 45-49.
- Lafont, O. Descroizilles and the cider affaire: Lavoisier conclusions. *Histoire des Sciences Medicales* **1996**, 30 (1), 31-32.
- Lafont, O. *Dictionnaire d'Histoire de la Pharmacie*, Société d'Histoire de la Pharmacie, Pharmathèmes: Paris, 2007.
- Lafont, O. *La vie des apothicaires du XVIIe et au XVIIIe siècle à Rouen*, Editions Bertout: Luneray, 2005.
- Lafont, O. Some steps of the History of Pharmacy in Rouen. *Revue d'histoire de la pharmacie* **2000**, 48 (326), 187-192.
- Laitinen, H. Editorial. The SAC Centenary celebrations. *Analytical Chemistry* **1974**, 46 (11), 1369.
- Laitinen, H.A.; Harris, W.E. *Chemical Analysis: an Advanced Text and Reference*, 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 1975; p. 371.
- Lajos, H. Levél a szerkesztőséghez. Patikus professzor Winkler Lajos (1803-1839). *Gyógyszerészet* **1989**, 33, 102-103.
- Lavoisier, *Traité elementarie de chimie*, Chez Cuchet: Paris, 1789.
- Lami, E.-O. Descroizilles. En *Dictionnaire encyclopédique et biographique de l'industrie et des arts industriels, Tome IV*, Librairie des Dictionnaires: Paris, 1884 ; pp 161-162.
- Landolt, H. Bromwasser als Reagens auf Phenol und verwandte Körper. *Berichte der deutschen Chemischen Gessellschaft* **1871**, 4, 770-773; *Zeitschrift für analytische Chemie* **1872**, 11, 93-96.

- Landolt, Detection of phenol and bodies related thereto by means of bromine-water. *Chemical News* **1871**, 24, 217.
- Lanes, M.R.; Lee, D.G. (1968) Chromic acid oxidation of alcohols: A simple experiment on reaction rates. *Journal of Chemical Education* **1968**, 45 (4), 269-271.
- Laruelle, E. *Les Apothicaires Rouennais : Histoire de la Corporation du Moyen Age à la Revolution*, L. Wolf ; Rouen, 1920).
- Le Canu, *Souvenirs de M. Thenard, lus en séance de rentrée à l'Ecole de pharmacie, le 11 novembre de 1857*, Typographie de Mme Ve Dondey-Duprè : Paris, 1857.
- Le Moan, G. L'enseignement de la toxicologie a Paris dans le cursus des etudes pharmaceutiques. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1984**, 72 (262), 319-326.
- Lemai, P. Berthollet et l'art de la teinture. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1935**, 23 (89), 46-48.
- Lemai, P. Berthollet et l'emploi du chlore pour le blanchiment des toiles. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1932**, 20 (78), 79-86.
- Lemai, P. Berthollet, le pharmacien Curaudau et l'identification du chlore. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1955**, 145, 80-83.
- Lemai, P. La lessive de Berthollet et l'eau de Javel. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1933**, 21 (82), 99-103.
- Lemai, P. Les cours de Guillaume-François Rouelle, *Revue d'histoire de la pharmacie* **1949**, 37 (123), 434-442-
- Leman, C. Chemistry courses in France in the mid-eighteenth Century: tradition and innovation, *Proceedings of the 6th International Conference on the History of Chemistry, Neighbours and Territories, The evolving identity of chemistry*; Bertomeu Sanchez, J.R.; Burns, D.T.; van Tiggelen, B. (Eds.); Leuven, Belgium, 28 August-1 September; Mémosciences asbl: Lovain-la-neuve, Belgium, 2008, pp 125-129-
- Leman, C. L'art de la teinture à l'Académie royale des sciences au XVIII^e siècle. *Methodos* **2012**; <http://methodos.revues.org/2874>; DOI: 10.4000/methodos.2874
- Leman, C. Les multiples facettes des cours de chimie en France au milieu du XVIII^e siècle. *Histoire de l'éducation* **2011**, 130 (avril-jun), 31-56.
- Leman, C. Pierre-Joseph Macquer an eighteenth-century artisanal-scientific expert. *Annals of Science* **2012**, 69 (3), 307-333.
- Leman, C. Pierre-Joseph Maquer: Chemistry in the French Enlightenment in the Early Modern World. *Osiris* **2014**, 29, 245-261.
- Lenoir, H. *Contribution a l'Histoire de la Pharmacie en Normandie: Historique and Legislation du Salpêtre. Les Pharmaciens, et les Atelier Revolutionnaires du Salpêtre (1793-1795)*, Editions de La Vie Universitaire: Paris, 1922.
- Levine, B. (Ed.), *Principles of Forensic Toxicology*, 3rd ed.; American Association for Clinical Chemistry: Washington, DC, 2010.
- Liebig, Mémoire sur l'argent et le Mercure fulminants. *Annales de chimie* **1823**, 24, 294-317.
- Liebig, Analyse du fulminate d'argent. *Annales de chimie* **1824**, 25, 285-311.
- Lindblom, K. *Izaak Maurits Kolthoff and modern analytical chemistry*, ACS, 2014.
- Lindstrom, R.E.; Patel, S.N.; Wilkinson, P.K. The determination of oxygen in aqueous solution: a review of methods. *Journal of Parenteral Drug Association* **1980**, 34, 5-13.

- Liot, A. *Contribution à l'Histoire de la Pharmacie en Normandie. Les Apothicaires Dieppois du XVIe au XIXe Siècle*, Imprimerie L. Wolf: Rouen, 1912.
- Lister T. *One Hundred Tried and Tested Experiments*, Classical Chemical Demonstration 69. The 'Breathalyzer' Reaction. The Royal Society: London, 1995; pp 174-176.
- Lockemann, G. The centenary of the Bunsen burner. *Journal of Chemical Education* **1956**, 33 (1), 20-22.
- Lockemann; G.; Oesper, R.E. Bunsen's transfer from Cassel to Marburg. *Journal of Chemical Education* **1955**, 32 (9), 456-460.
- Lockemann, G. & Oesper, R.E. Friedrich Stromeyer and the history of chemical laboratory. *Journal of Chemical Education* **1953**, 30(4), 202-204.
- Maar, J.H. Justus von Liebig, 1803-1873. Parte 1. Vida, personalidade, pensamento. *Quimica Nova* **2006**, 29(5), 1129-1137.
- Majoros, K.; Mazak, K. The role of pharmacists, Member of the Hungarian Academy of Sciences, in the History of Chemistry [Akadémikus guóvyszerészeink szevepe a Kémia fejlődéstörténetében]. *Acta Pharmaceutica Hungarica* **2010**, 80, 81-92
- Marquez, A.; Dueñas, M.; Serratos, M.P.; Merida, J. Formation of visitins and anthocyanin flavonol adducts during the red grapes drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2012**, 60 (27), 6866-6874.
- Marsh, N.; Marsh, A. A short history of nitroglycerine and nitric oxide in pharmacology and physiology. *Clinical Experimental Pharmacology Physiology* **2000**, 27 (4), 313-319.
- Martin, R.S.; Colombi, A. Christian Friedrich Schönbein (1799-1868): from the perilous explosive guncotton to the salutary dialysis membranes. *American Journal of Nephrology* **1992**, 12, 196-198.
- Massi, R. Une lettre de Poggiale. *Revue d'histoire de la pharmacie* **1950**, 38 (128), 129-131.
- McClellan III, J.E. *The publications committee of the Academies Royale des Sciences (Paris), 1700-1793*, American Philosophical Society: Philadelphia, 2003.
- McCormik, P.G. The determination of dissolved oxygen by the Winkler method. A student laboratory experiment. *Journal of the Chemical Education* **1972**, 49 (12), 839-841.
- Meeting of Public Analyst at Cannon-Street Hotel. *The Lancet* **1874**, 104 (2659), 242.
- Meeting of Public Analysts. *Pharmaceutical Journal*, third series, **1874-1875**, 5, 121-132.
- Mesnard, P. Ce que la chimie analytique doit à Georges Denigès (1859-1951). *Chimie analytique* **1961**, 43 (8), 353-359.
- Michalowski, T.; Asuero, A.G.; Wybraniec, S. The titration in the Kjeldahl method of nitrogen determination: base or acid as titrant? *Journal of Chemical Education* **2013**, 90(2), 191-197.
- Michaud, Descroizilles (François-Antoine-Henri). En *Biographie Universelle (Michaud) ancienne et moderne*; Chez Madame C. Desplaces: Paris, 1852, p. 479.
- Michel, J.M. Contribution a l'histoire industrielle des polymères en France. Origines de la nitrocellulose ; http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/a_1_100_000.vfx2_sav.pdf
- Mihály, B.; István, G.; Sándor, P.; Agnes, B.S. Than Károly (1834-1908) kémikus, gyógyszervegyész, egyetemi tanár, akadémikus életmu-bibliográfiája, Budapest, 2014; http://real.mtak.hu/144666M/than_karoly_bibliographia.pdf
- Moffat, A.C.; Osselton, M.D.; Widdop, B.; Galichet, L.Y. *Clarke's Analysis of Drugs and Poisons in Pharmaceuticals, Body Fluids and Postmortem Materials*; Pharmaceutical Press: London, Chicago, 2002; p. 8.

- Mohr, F. *Lehrbuch der Chemisch-Analytischen Titriermethode nach eigenen versuchen und systematisch dargestellt*. Braunschweig, 1870.
- Mohr, F. *Traité d'Analyse Chimique par la Méthode des Liqueurs Titrées*, Troisième Ed. (sur la sixième allemande), Librairie F. Savy: Paris, 1888.
- Mohr, F.; Redwood, T. *Practical Pharmacy, the arrangements, apparatus, and manipulations of the pharmaceutical shop and laboratory*, Taylor, Walton and Maberby: London, 1849.
- Mohr, F.; Redwood, T.; Procter, W. jr. *Practical Pharmacy*, Lea and Blanchard: Philadelphia, 1849.
- Monfalcon, J.-B. *Hygiène de la ville de Lyon, ou opinions et rapports du conseil de salubrité du département du Rhône pour les années 1845-1849*, Nigon, 1951; Dupasquier (Gaspard-Alphonse), pp 84-91.
- Montequi Diaz de Plaza, R. *Médicos y Farmacéuticos en la creación de la Química*. Discurso de Entrada en la Real Academia Nacional de Medicina, Cosano: Madrid, 1962.
- Morin, Mémoire sur le chlorure de chaux (lu à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève). *Annales de chimie et de physique* **1828**, 37, 139-160.
- Murphy, W.J. Editorial. The Society for Analytical Chemistry. *Analytical Chemistry* **1954**, 26 (2), 251.
- Musprat, S. *Chemistry: Theoretical, Practical and Analytical, Vol. I*, ACE-EIH, William McKenzie: London, 1853.
- Neave, E.W.J. Chemistry in Rozier's Journal. III. Pierre Bayen. *Annals of Science* **1951**, 7 (2), 144-148.
- Nicloux, M. Dosage de l'alcool éthylique. *Comptes rendus des séances de la Société de biologie et de ses filiales* **1896**, 43, 841.
- Nicloux, M. *Sur le dosage de l'alcool éthylique/ a, En solution aqueuse diluée, b. dans le sang et les tissus*, 1930.
- Nielsen, A.K.; Stránova, S. *Creating Networks in Chemistry. The founding and Early History of Chemical Societies in Europe*, Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2008, p. 164.
- NNBW, Willen Frederik Koppeschaar, Nieuw Nederlandsch Biografisch Woordenboek; <http://www.biografischportaal.nl/person/40181450>
- Oesper, R. Bunsen, Robert Wilhelm. *Journal of Chemical Education* **1927**, 4 (4), 431-439.
- Oesper, R. Hans Landolt (1831-1910). *Journal of Chemical Education* **1945**, 22 (4), 158-162.
- Oesper, R.E. Kjeldahl and the Determination of Nitrogen, *Journal of Chemical Education* **1934**, 11(8), 457-462.
- Oesper, R. Mohr, Karl Friedrich. *Journal of Chemical Education* **1927**, 4 (11), 1357-1363.
- Oesper, R. Some famous balances. *Journal of Chemical Education* **1940**, 17 (7), 312-322.
- Oesper, R. Wilhelm Böttger. *Journal of Chemical Education* **1941**, 18 (1), 24.
- OIV – Organisation Internationale de la Vigne et du Vin, Resolution OENO 56-2000 V Wine Vineyards – Determination of the residual alcohol content.
- Oltra, L. G. Aproximacion bio-bibliográfica a la figura de François Joseph Houtou de Labillardière (1796-1867). Farmacéutico, químico, naturalista, terrateniente y político. *Actes de la VII Trobada d'Història de la Ciència i de la Tècnica* (Coords. J.B. Ortiz, P.B. López & R.P. Aguilar), Barcelona, 14-17 november 2002, 2003, pp 533-544
- Oltra, L.G. François Joseph Houtou de Labillardière (1796-1867): a case of desertion in nineteenth-century chemistry. *Ambix* **2005**, 52(2), 159-173.

- Oltra, L-G., Verdu, C-M. & Nadal, G-B. The contributions of Payen and Labillardière to the development of colorimetry. *Bulletin for the History of Chemistry* **2001**, 26(1), 57-65.
- Oltra, L-G., Verdu, C-M. & Nadal, G-B. Algunes precisions sobre l'origen i evolució del colorímetre: el procediment d'anàlisi de l'indi de Houtou de Labillardière, *Actes de la V Trobada d'Història de la Ciència i de la Tècnica* (Coords. J.B. Collell, P. De la F.; Aguilar, R.P.), Barcelona, febrero 2000, pp 181-190.
- Ottesen, M. A Short Biography of Johan Kjeldahl. *Chemistry in Britain* **1983**, 50 (April), 52, 54.
- Page, F.G. *Chemical and Analytical Aspects of the Early Alkali and Bleaching Industries in Britain*, PhD Thesis, University of Leicester: Leicester, 1999.
- Page, F.G. Francis Home and Joseph Black: the chemistry and testing of alkaline salts in the early bleaching and alkaline trade. *Bulletin for the History of Chemistry* **2002**, 27, 107-113.
- Page, F.G. The birth of titrimetry: William Lewis and the analysis of American potashes. *Bulletin for the History of Chemistry* **2001**, 26, 66-72.
- Pailler, F.-M. *De Parmentier a Poggiale "Mais qui a donc inventé la bromatologie?"*. Conférence prononcée au Val de Grâce lors de la séance du Comité d'Histoire du Service de Santé des Armées, le 10 octobre 2007.
- Pailler, F.-M. *Souvenirs d'hommes*, Editions Kelableanwi, 2013.
- Palló, G. Roles and Goals of Chemical Textbooks in the Periferia. En Lundgren, A.; Bensaude-Vincent, B. (Eds.) *Communicating Chemistry Textbooks and Their Audiences 1789-1939*, Watson Publishing International: Canton, MA, 2000, pp 367-396.
- Pariset, Eloge de M. Vauquelin, *Mémoires de l'Académie Royale de Médecine, Tome Deuxième*, J.B. Baillière: Paris, 1833, pp 39-51.
- Parmentier, *Eloge de Pierre Bayen*. Recueil Périodique de la Société de Médecine de Paris, Tome quatrième, De l'imprimerie de la Société de Médecine: Paris, 1798.
- Paul, H.W. *Henri de Rothschild 1872-1947, Medicine and Theater*, Ashgate: Surrey, England, 2011, pp 147-148.
- Payen, Du chlore et des chlorures d'oxides, et de leurs propriétés (*Journal des connaissances usuelles* novembre 1825, p. 72). *Bulletin des Sciences Technologiques* Tome IV, 1825, pp 282-284.
- Payen, Note déposé à la Société de Pharmacie, *Journal de Pharmacie et des Sciences accessoires* **1826**, 12, 339-340.
- Payen, Observations sue le nouveau chloromètre. Lues à la Société de Chimie Médicale, le 13 mars 1826. *Journal de chimie médicale, de pharmacie et de toxicologie* **1826**, 2, 194-195.
- Peden, J.D. PAs of the past. *Proceedings of the Analytical Division of the Chemical Society* **1977**, 14 (7), 168-171.
- Peligot, E. Rapport fait à la société d'encouragement sur le concours relatif à la découverte d'un moyen saccharimétrique propre à faire connaître promptement la quantité de sucre contenue dans la betterave ou dans tout autre produit sucré. *Journal de pharmacie et de chimie* **1846**, 6, 301-304.
- Pelouze, T-J. Rapport su un mémoire de MM J Fordos y A Gelis relatif à un nouveau acide dorme de soufre et d'oxygène, 1843.
- Pérez-Bustamante, J.A. Johann Gustav Kristoffer Kjeldahl (1849-1900). *Química Analítica (Madrid)* **2000**, 19(4), 247-248.

- Perkins, J. Chemistry courses, le Parisian Chemical Community and the chemical révolution, 1770-1790, *Proceedings of the 6th International Conference on the History of Chemistry, Neighbors and Territories, The evolving identity of chemistry*; Bertomeu Sanchez, J.R.; Burns, D.T.; van Tiggelen, B. (Eds.); Leuven, Belgium, 28 August-1 September; Mémosciences asbl: Lovain-la-neuve, Belgium, 2008, pp 130-137.
- Penny, Note on the valuation of protochloride of tin. *Quarterly Journal of Chemical Society* **1855**, 7, 50-51.
- Penny, On a new method for the determination of iron in clay-band and black-band ironstone. *Chemical Gazette* **1850**, 8, 330-337.
- Penny, On the valuation and composition of protochloride of tin. *Quarterly Journal of Chemical Society* **1852**, 4, 239-251.
- Penny, On the valuation of indigo. *Quarterly Journal of Chemical Society* **1853**, 5, 297-303.
- Peumery, J.-J. Charles-Louis-Arthur Barreswill (1817-1870) et les sciences médicales. *Histoire des Sciences Médicales* **1986**, 20, 243-247.
- Pilone, G.J. Determination of ethanol in wine by titrimetric and spectrophotometric dichromate methods: collaborative study. *Journal of the Association of the Official Analytical Chemists* **1985**, 68 (2), 188-190.
- Plan, G.-M- *Guyton de Mourveau et l'Enseignement de la Pharmacie à Dijon au XVIII^{ème} siècle*, Diplôme d'Etat de Docteur en Pharmacie, Université de Bourgogne, Faculté de Pharmacie, 2004.
- Planchon, G. L. L'Enseignement de Chimie au Jardin des Apothicaires. *Journal de pharmacie et de chimie*, 6e série, **1897**, 5, 201-208, 254-262, 306-310, 357-365.
- Poggiale, A-B. *Traité d'Analyse Chimique par la Méthode des Volumes*, Bailliere et fils : Paris, 1858.
- Poussier, A. *Etude sur la Corporation des Apothicaires de Rouen aux XVI et XVII e siècles*, Cagniard: Rouen, 1902.
- Poussier, A.; Infray, L. *Centenaire de la Société libre de Pharmaciens de Rouen et de la Seine Inférieure célébré a Rouen le 18 mai 1902*, A. Lestringant Libraire : Rouen, 1902.
- Prescott, A.B.; Schimpf, H.W. *Organic Analysis: A manual of the descriptive and analytical chemistry of certain carbon compounds in common use*, 5th ed., Van Nostrand: New York, 1901.
- Prodinger, W. Wilhelm Böttger. *Microchemie* **1950**, 35 (1), 5-19.
- Puerto Sarmiento, F.J. *El Mito de Panacea : Compendio de Historia de la Terapéutica y de la Farmacia*, Doce Calles : Aranjuez, 1997.
- Puerto Sarmiento, F.J. *Ciencia de Cámara. Casimiro Gómez Ortega (1741-1818) el científico cortesano*, CSCIC : Madrid, 1992.
- Puerto Sarmiento, F.J. *La alegría de enseñar y la farmacia. Lección inaugural del Curso Académico 2008-2009*, Universidad Complutense: Madrid, 2008.
- Quan, C.; Li, H.M.; Huang, T.; Zhang, W.; Ding, Z-T.; Shen, Y.X. High-precision analysis of ethanol in bioethanol by gas chromatography with flame ionization detector. *Accreditation and Quality Assurance* **2012**, 17 (5), 535-541.
- Quérald, J.M. *La France Littéraire ou Dictionnaire Bibliographique, Tome Second*, Chez Firmin Didot : Paris, 1828, Descroizilles ainé (François-Antoine-Henri), p. 502
- Queruel, A. *Vauquelin et son temps (173-1829)*, Editions L'Harmattan: Paris, 1994.
- Rabiant, J. Les halogènes: des découvertes de pharmaciens. *Annales Pharmaceutiques Françaises* **2008**, 66(1), 45-49.

- Rancke Madsen, E. *The Development of Titrimetric Analysis Hill 1806*, Copenhagen: Gad, 1958.
- Rancke-Madsen, E.; Chalmers, R.A. Scandinavian contribution to analytical chemistry. *Talanta* **1975**, 22 (12), 939-943.
- Raspail, F.-V. Développement de la fécule dans les organes de la fructification des céréales, et analyse microscopique de la fécule, suivie d'expériences propres à en expliquer la conversion en gomme. *Annales des Sciences Naturelles* **1825**, 6, 224-239, 384-427.
- Rayer, Tillaye, Henry, O. Rapport sur un procédé destiné à l'analyse des eaux minérales sulfureuses et désigné sous le nom de SULFHYDROMETRE, *Bulletin de l'Académie Royale de Médecine* **1841-1842**, 7, 728-735.
- Revue d'Histoire de la Pharmacie* Numéro Special, Centenaire de la mort d'Antoine-Jérôme Balard (1802-1876) et cent cinquantième de sa découverte du brome **1977**, 23 (N° 232) 1-96.
- Reynolds, J.E.F. (Ed.), *Martindale, The Extra Pharmacopeia*, 29th ed.; The Pharmaceutical Press: London, 1989; p. 968.
- Ricordel, I.; Pailler, P.M.; Baquet, C.; Warnet, J.M. Le point analytique en matière d'alcoolémie. *Bulletin de la Société Française d'Alcoolologie* **1990**, 12 (3), 114-119.
- Rideal, E.K. Soren Peter Lauritz Sørensen. *Journal Chemical Society* **1940**, 554-561
- Riegler, E. Zur Titerstellung der Thiosulfatlösung mittelst Jodsäure. *Zeitschrift für analytische Chemie* **1896**, 35, 308.
- Rinard, G. Landolt, Hans Heinrich. En *Dictionary of Scientific Biography*, Vol. 7, Charles Scribner's Sons: New York, 1973, pp 619-620.
- Rochat, J. Le dosage de l'alcool éthylique sanguin : une modification de la méthode de Nicloux. *Helvetica Chimica Acta* **1946**, 29 (4), 819-830.
- Roche, J. *Maurice Nicloux, 1873-1945, Titres et travaux scientifiques*, Masson : Paris, 1904
- Rocke, A.J. Celebrity culture in Parisian chemistry. *Bulletin for the History of Chemistry* **2001**, 26 (2), 81-91.
- Rocke, A.J. *Nationalizing science, Adolphe Wurtz and the battle for French chemistry*. The MIT Press: Cambridge, MA, 2001
- Rocke, A.J. *The Quiet Revolution: Herman Kolbe and the Science of Organic Chemistry*, University of California Press: Berkeley, 1993.
- Rosendelf, L. *Four Centuries of Clinical Chemistry*, Taylor and Francis: New York, 1999.
- Roth, E. Highlights in the history of analytical chemistry in France. En *Euroanalysis VI. Reviews on Analytical Chemistry*, E. Roth (Ed.), les éditions de physique: Paris, 1988; pp 1-27.
- Rouelle, G.F. *Cours de Pharmacie*, manuscript en 1, volume in 40, p. 4.
- Rouelle, G.F. *Cours de Chimie*, sans lieu ni date. Paris 1750-60. Prefacio a Des Principes
- Ruska, J. (1934), Hermann Kopp, historian of chemistry. *Journal of Chemical Education* **1934**, 14 (1), 3-12.
- Sadoun-Goupil, M. *Le chimiste Claude-Louis Berthollet 1748-1822. Sa vie – son œuvre*, Librairie Philosophique J. Wrin: Paris, 1977.
- Sadoun-Goupil, M. Science pure et science appliquée Dans l'œuvre de Claude-Louis Berthollet. *Revue d'histoire des Sciences* **1974**, 27 (2), 127-145.
- Saez, P.; Asuero, A.G. De los álcalis del comercio a los métodos iodométricos: contribuciones farmacéuticas al desarrollo del análisis volumétrico. *Schironia* **2011**, 10, 14-19.

- Sáez-Plaza, P.; Michalowski, T.; Navas, M.J.; Asuero, A.G.; Wybraniec, S. An overview of the Kjeldahl method of nitrogen determination. Part I. Early history, chemistry of the procedure, and titrimetric finish. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2013a**, 43 (4), 178-223.
- Sáez-Plaza, P.; Navas, M.J.; Wybraniec, S.; Michalowski, T.; Asuero, A.G. . An overview of the Kjeldahl method of nitrogen determination. Part II. Sample preparation, working scale, instrumental finish, and quality control. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2013b**, 43 (4), 224-272.
- Schacher, S.G. Bunsen, Robert Wilhelm Eberhard. En *Complete Dictionary of Scientific Biography, Vol. 2*, Charles Scribners Sons: Detroit, 2008, pp 286-290.
- Schaffer, P.A.; Hartman, A.F. The iodometric determination of copper and its use in sugar analysis. I. Equilibria in the reaction between copper sulphate and potassium iodide. *Journal of Biological Chemistry* **1921**, 45, 349-364.
- Schmitz, R. *Die deutschen pharmazeutisch-chemischen Hochschulinstitute. Ihre Entstehung und Entwicklung in Vergangenheit und Gegenwart*. Ingelheim, 1969.
- Schneider, W. Heinrich Beckurts. Obituary. *Archiv der Pharmazie* **1954**, 287 (7), 357-360.
- Schulliam, D.M. On the origin of the phrase NIHIL EST IN INTELECTU QUOD NON PRIUS FUERIT IN SENSU. *Journal of the History of Medicine and Allied Sciences* **1970**, 25 (1), 77-80.
- Schütt, H.-W. *Elhard Mitscherlich, Prince of Prussian Chemistry*, ACS: Washington, DC, 1997.
- Schwarz, K.H. *Praktische Anleitung zu Maaßanalysen (Titrir-Methode)*, Braunschweig, 1853.
- Scott, J.M. Karl Friedrich Mohr, 1806-1879, father of volumetric analysis. *Chymia* **1950**, 3, 191-203.
- Sella, A. Clasic kit: Kjeldahl flask. Chemistry World, May; www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2008/May/KjeldahlFlask.asp
- Sen, D.J. Chemical Society of Great Britain: a leading organization of chemical science in the world form last 175 years. *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* **2014**, 3 (3), 2230-2241.
- Seo, H-B.; Kim, H-J.; Lee, O-K.; Ha, J-H.; Jung, K-H Measurement of ethanol concentration using solvent extraction and dichromate oxidation and its application to bioethanol production process. *Journal of Indian Microbiology and Biotechnology* **2009**, 36 (2), 285-292.
- Shukla, A.K.; Kumar, T.P. Pillars of modern electrochemistry. *The Electrochemical Society Interface* Fall **2008**, 31-39.
- Simon, A.L. *Made in Hungary: Hungarian contributions to universal culture*, Corel Ventura Publishers: Safety Harbor, FL, 1998, p. 222.
- Simon, J. Chemistry and Pharmacy in the Eighteen Century, lessons from and limits to a disciplinary science, *Proceedings of the 6th International Conference on the History of Chemistry, Neighbours and Territories, The evolving identity of chemistry*; Bertomeu Sanchez, J.R.; Burns, D.T.; van Tiggelen, B. (Eds.); Leuven, Belgium, 28 August-1 September; Mémosciences asbl: Lovain-la-neuve, Belgium, 2008, pp 347-358.
- Simon, J. *Chemistry, Pharmacy and Revolution in France*, Ashgate: Hants, England, 2005.
- Simon, J. La chimie et la pharmacie. *Revue d'histoire de la pharmacie* **2001**, 89 (330), 175-182.
- Simon, J. Pharmacy and chemistry in the eighteen century: what lessons for the history of science. *Osiris* **2014**, 29, 283-297.

- Simon, L. *Le Chimiste Descroizilles (François-Antoine Henri) 1751-1825. Sa Vie. Son oeuvre*, L. Wolf: Rouen, 1921.
- Smeaton, W.A. *Fourcroy Chemist and Revolutionary 1755-1809*, Heffer & Sons: Cambridge, England, 1962.
- Smeaton, W.A. Pelletier, Bertrand, pp 496-497.
- Smith, H.M. *Torchbearers of Chemistry: portraits and brief biographies of scientists who have contributed to the making of modern chemistry*, Academic Press: New York, 1949.
- Society of Public Analysts, *Chemical News* **1874**, 30, 268-272.
- Stephen, W.I. (1980), Early titrimetric analysis. *Analytical Proceedings* **1980**, 27 (3), 73-76.
- Stromeyer, Ein fehr empfindliches Reagens für Jodine, aufgefunden in der Stärke (Amidon). *Ann, der Physik* **1815**, 146-152.
- Sturdy, D.L. *Science and Status Social. The Members of the Académie des Sciences 1666-1750*, The Boydell Press: Woodbridge, 1995.
- Swain, P.A. Hypochlorite bleaches in the textile industry: a history. *School Science Review* **2000**, 200 (199), 65-72.
- Sweetman, S.C. (Ed.) *Martindale, The Complete Drug Reference*, 36th ed.; The Pharmaceutical Press: London, 2009; pp 1656-1657.
- Swift, R. Direct measurement of alcohol and its metabolites. *Addition* **2003**, 98(S2): 73-80.
- Szabadváry, F. *From assaying to analytical chemistry: how an art become a science*, Invited lecture, delivered at the Centenary of the Royal Institute of Chemistry, Lonson, March 30, 1977; <http://www.pp.bme.hu/ch/article/viewFile/3107/2212>
- Szabadváry, F. From assaying to analytical chemistry: how an art become a science. *Proceedings of the Analytical Division of the Chemical Society* **1977**, 14 (7), 167-168.
- Szabadváry, F. Geschichte der analytischen Chemie in Ungarn. *Talanta* **1963**, 10 (3), 433-438.
- Szabadváry, F., *History of Analytical Chemistry*; Gordon and Breach: Yverdon, Switzerland, 1992.
- Szabadváry, F. Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) and analytical chemistry. *Talanta* **1978**, 25 (11-12): 611-617.
- Szabadváry, F. "Kjeldahl, Johann Gustav Christoffer". In *Dictionary of Scientific Biography*; Gillispie, C.C., Ed., American Council of Learned Societies, Charles Scribner's Sons, New York, Vol 7, 1973, pp 393-394.
- Szabadváry, F. Szily Pál (1878-1945) Élete és működése (Vie et oeuvre de Pal Szily (1878-1945). *Communicationes Ex Bibliotheca Historiae Medicae Hungarica* **1966**, 38-39, 121-130.
- Szabadváry, F. *Than, Károly*, Budapest, 1971.
- Szabadváry, F. Than, Károly. En *Dictionary of Scientific Biography, Vol. 13*, Charles Scribner's Sons: New York, 1976; pp 298-299.
- Szabadváry, F. Reflections on the history of analytical chemistry in Hungary. *Ion-Selective Electrodes* **1989**, 671-675.
- Szabadváry, F.; Chalmers, R.A. Mohr, Carl Friedrich and analytical chemistry in Germany. *Talanta* **1979**, 26 (8), 609-617.
- Szabadváry, F.; Szökefalvi-Nagy, Z. *A kemia története Magyarországon* (The History of Chemistry in Hungary), Akadémiai Kiadó: Budapest, 1972.

- Szökefalvi-Nagy, Z.; Szabadvary, F. Ein Vorschlag zur Darstellung der Analyseergebnisse in Ionenform schon von der Ausarbeitung der Ionentheorie. *Talanta* **1966**, 13 (3), 503-506.
- Taylor, G. The Society of Public Analysts and other analytical chemists. *Food-Drug Cosmetic Law Journal* **1954**, 9 (3), 133-
- Teitelbaum, R.C.; Ruby, S.L.; Marks, T.J. A resonance Raman/iodine/Mossbauer investigation of the starch-iodine structure. Aqueous solution and iodine vapor preparations. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102 (10), 3322-3328.
- Teitelbaum, R.C.; Ruby, S.L.; Marks, T.J. On the structure of starch iodine. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100 (10), 3215-3217.
- Terra, J.; Rossi, A.V. Sobre o desenvolvimento da análise volumétrica e algumas aplicações atuais. *Quimica Nova* **2005**, 28, 166-171.
- Tétty, A. Girardin (Jean-Pierre-Louis) 1803-1884. En *Dictionnaire de bibliographie française*, Tome XVI; Prevost, M.; D'Amat, R.; de Morembert, T. (Ed.); Letouzey et Aná: Paris, 1982-1955; pp 396-397.
- Than, K. A kísérleti chemia elemei, vols 1-3, Budapest, 1897, 1898, 1906.
- Than, K. *A qualitativ chemiai analysis elemei* (Elementos de análisis químico cualitativo), Budapest, 1895.
- Than, K. A volumetrikus normáloldatok készítéséről. [I.]. *Mathematikai és Természettudományi Értesítő* (1887 október – 1888. június) **1887–1888**, 6, 117–124.
- Than, K. A volumetrikus normáloldatok készítéséről. (Második értekezés). *Mathematikai és Természettudományi Értesítő* (1888/89) **1888–1889**, 7, 123–130. és klny.
- Than, K. *Feladatok a chemiai gyakorlatokhoz kezdők részére* (Ejercicios de prácticas químicas para principiantes), Budapest, 1898
- Than, K. Függelék a magyar gyógyszerkönyvhöz. Additamentum ad pharmacopoeam hungaricam, Budapest, 1883.
- Than, K. *Magyar Gyógyszerkönyv* (Pharmacopoea Hungarica), Budapest 1871.
- Than, K. Térfogatos elemzési jegyzetek. *A Királyi Magyar Természettudományi Társulat Közlönye* **1860**, 1, 67–75.
- Than, K. Über die Bereitung der volumetrischen Normallösungen. *Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn* (Juni 1887 – Juni 1888) **1889**, 6, 127–135.
- Than K. Über die Darstellung der volumetrischen Normallösungen. *Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn* (Juni 1888 – October 1889) **1890**, 7, 295–303. és klny.
- The United States Pharmacopeial Convention USP 32, NF 27, USPNF 2009 (Spanish translation), Vol. 2, p. 2580.
- Thomas, P.H. Professor Theophilus Redwood (1806-92). *Pharmaceutical Historian* (London) **1983**, 13 (2), 9-12.
- Thomson, T. Biographical account of M. De Fourcroy, *Annals of Philosophy* **1813**, 1, 321-332.
- Thomson, T. Biographical account of Mr. Scheele, *Annals of Philosophy* **1814**, 4, 161-171.
- Thomson, T. *History of Chemistry*, Vol. II, Henry Colburn & Richard Bentley: London, 1831.
- Tourade, G. *Bernard Courtois (1777-1838) et la Découverte de l'Iode (1811)*, Académie des Sciences, Arts et Belles-Lettres de Dijon, Vigot Frères, Paris, 1921.
- Travis, The emerging role of titrimetry in late nineteenth-Century industrial problem solving: the example of trace analysis for perchlorate in Chile saltpetre. *Ambix* **2014**, 61(1), 67-94.

- Trifonov, D.N.; Trifonov, V.D. *Como fueron descubiertos los elementos químicos*, Ed. Mir: Moscu, 1990.
- Trischler, F. Quantitative determination of phenols by bromination surveyed from an unusual perspective. *Acta Pharmaceutica Hungarica* **2000**, 70 (1), 19-22.
- Troy, D.B. (Ed.), *Remington. The Science and Practice of Pharmacy*, 21ⁿ ed., Lippincott Williams & Wilkins: Philadelphia, PA, 2005; pp 1087-1088.
- University of Strathclyde Archives – Penny, Frederik, 1816-1869, chemist.
- Urdang, G. History of pharmacy as an academic discipline. *Journal of the History of Medicine and Allied Sciences* **1948**, 3 (1), 5-10.
- Urdang, G. *The Apothecary Chemist Carl Wilhelm Scheele*, American Institute of the History of Pharmacy: Madison, WI, 1942.
- Vamos, E. Three generations of natural scientists in Hungary, 1848-1918. The Global and the Local, The history of Science and the cultural Integration of Europe. Proceedings of the 2nd ICESHS; M. Kokowski (Ed.); Chapter 10/Symposium R-2, Achievements of Central Europe in Science, in the light of historical studies; Cracow, Poland, September 6-9, 2006; pp 274-288.
- Vaubourdolle, M. Toxicologie, 3^{eme} ed.; Wolters Kluwer S.A., 2007; pp 205-206.
- Vauquelin, Thenard, Gay Lussac. Rapport sur le Mémoire de M. Balard relatif une nouvelle substance. *Annales de chimie et de physique* **1826**, 12, 381-384.
- Veibel, S. John Kjeldahl (1849-1900). *Journal of Chemical Education* **1949**, 26 (9), 459-461.
- Vesulak, M. Schwarz (Kar Leonhard) Heinrich (1824-1890), chemiker;
http://www.biographien.ac.at/oeb1/oeb1_5/Schwarz_Heinrich_1824_1890.xml
- Viel, C. Antonine-François de Fourcroy (1755-1809), promoteur de la loi de Germinal an XI. *Revue d'histoire de la pharmacie* **2003**, 91 (339), 377-394.
- Viel, C. *Henri Moissan, pharmacien, premier Français prix Nobel de Chimie 1852-1907*, Pharmthèmes: Paris, 2006.
- Viel, C. Justus von Liebig, étudiant à Paris (novembre 1822-avril 1824). *L'Actualité Chimique* **avril 2001**, 44-49.
- Viel, C. Le Dictionnaire de chimie de Pierre-Joseph Macquer, premier en date des dictionnaires de chimie. Importance et éditions successives. *Revue d'histoire de la pharmacie* **2004**, 92 (342), 261-176.
- Viel, C. Le Normand François René Curaudau (1765-1813) pharmacien, chimiste méconnu. *Revue d'histoire de la pharmacie* **2000**, 88 (326), 221-236.
- Vycudilik, W. Historical development of expertise in forensic chemical analysis. General survey, illustrated by case studies from the Viennese Institute. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **2000**, 368 (6), 550-552
- Wang, M.; Choong, Y-M.; Su, N-W.; Lee, M-H. A rapid method for determination of ethanol in alcoholic beverages using capillary gas chromatography. *Journal of Food and Drug Analysis* **2003**, 11 (2), 133-140.
- Warolin, C. La creation de l'Ecole de pharmacie de Paris en 1803. *Revue d'histoire de la pharmacie* **2003**, 51 (339), 453-479.
- Watson, D.G. *Pharmaceutical Analysis, a Textbook for Pharmacy Students and Pharmaceutical Chemists*, 2nd ed.; Elsevier Churchill Livinstone: Edinburgh, 2005; p. 72.
- Weeks, M.E. *Discovery of the elements*. Journal of Chemical Education: Easton, PA, 1956, pp 747-755.

- Wijs, J.J.A. Zur Hübl'schen Joadditionsmethode. *Angewandte Chemie* **1898**, 11 (13), 291-197.
- Wijs, J.J.A. Zur Hübl'schen Joadditionsmethode. *Zeitschrift für analytische Chemie* **1898**, 37 (5), 277-283.
- Wijs, J.J.A. Zur Jod-Additionsmethode (on the iodine addition method). *Berichte der deutschen Chemischen Gessellsachaft* **1898**, 31, 750-752.
- Wilkinson, L. Optimum conditions of the acid dichromate method for determining ethanol in body fluids. *Analyst* **1958**, 83 (988), 390-396.
- Williams, A. Measurement uncertainty in chemical analysis. *Anaytical Proceedings* **1993**, 30 (12), 248-250.
- Weimer, W.R. Lister Centennial. *Journal of Chemical Education* **1927**, 4 (5), 666-668.
- Wikipedia, Adolph Ferdinand Duflos; https://de.wikipedia.org/wiki/Adolph_Ferdinand_Duflos
- Wikipedia, Domingo García Fernández; https://es.wikipedia.org/wiki/Domingo_Garc%C3%ADA_Fern%C3%A1ndez
- Wikipedia, Hans Heinrich Landolt; https://en.wikipedia.org/wiki/Hans_Heinrich_Landolt
- Wikipedia, Heinrich August Beckurts; <http://www.biblio.tu-bs.de/ausstellungen/meilensteine/beckurts.pdf>
- Wikipedia, Faculté de Médecine de Strasbourg; https://fr.wikipedia.org/wiki/Faculté_de_médecine_de_Strasbourg
- Wikipedia, Hermann von Fehling; https://en.wikipedia.org/wiki/Hermann_von_Fehling
- Wikipedia, Maurice Nicloux; http://fr.wikipedia.org/wiki/Maurice_Nicloux
- Wikipedia, Société française de biochimie et de biologie moléculaire; https://fr.wikipedia.org/wiki/Société_française_de_biochimie_et_de_biologie_moléculaire
- Wikipedia: Wilhelm Ludvig Johannsen; http://en.wikipedia.org/wiki/Wilhelm_Johannsen
- Winkler, J.W. Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung des ammoniaks, *Zeitschrift für Angewandte Chemie* **1913**, 26(31), 231-232.
- Winkler, L.W. Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. *Berichte der deutschen chemischen Gessellsachaft* **1888**, 21 (2), 2843-2854.
- Wisniak, J. Antoine Alexandre Brutus Bussy, *Revista CENIC de Ciencias Químicas* **2012**, 43,
- Wisniak, J. Antoine François de Fourcroy. *Revista CENIC de Ciencias Químicas* **2005**, 26 (1), 54-62.
- Wisniak, J. Antoine-Jérôme Balard. The discoverer of bromine. *Revista CENIC de Ciencias Químicas* **2004**, 35 (1), 35-40.
- Wisniak, J. Anselme Payen. *Educación Química* **2005**, 16 (4), 568-581.
- Wisniak, J. Carl Wilhelm Scheele. *Revista CENIC de Ciencias Químicas* **2009**, 40 (3), 165-173.
- Wisniak, J. Claude-Louis Berthollet. *Revista CENIC de Ciencias Químicas* **2008**, 39 (1), 45-55.
- Wisniak, J. Edmund Fremy. *Revista CENIC de Ciencias Químicas* **2013**, 44, 153-163.
- Wisniak, J. Jean Antoine Chaptal. *Revista CENIC de Ciencias Químicas* **2003**, 34(2), 159-167.
- Wisniak, J. Jean Darcet. *Revista CENIC de Ciencias Químicas* **2004**, 35 (2), 105-110.
- Wisniak, J. Jean Louis Lassaigne. *Revista CENIC de Ciencias Biológicas* **2014**, 45(2), 119-130.
- Wisniak, J. Joseph Louis Proust. *Revista CENIC de Ciencias Químicas* **2012**, 43, 19 pp.
- Wisniak, J. Louis Jacques Thenard. *Revista CENIC de Ciencias Químicas* **2002**, 33 (3), 141-150.

- Wisniak, J. Louis-Nicolas Vauquelin. *Revista CENIC de Ciencias Químicas* **2003**, 34(1), 47-54.
- Wisniak, J. Nicolas Lemery. *Revista CENIC de Ciencias Químicas* **2006**, 36(2), 123-130.
- Wisniak, J. Pierre-Jean Robiquet, *Educación Química* **2013**, 24 (1), 139-145.
- Wisniak, J. Pierre Joseph Macquer. *Educación Química* **2004**, 15 (3), 300-311.
- Wisniak, J. Smithson Tennant. *Educación Química* **2015**, 26, 250-259
- Wisniak, J. Théophile-Jules Pelouze, glass, wine and explosives. *Revista CENIC de Ciencias Químicas* **2002**, 22(2), 87-94.
- Wöhler, F. Recherches analytiques sur l'acide cyanique. *Annales de chimie* **1824**, 27, 196-200.
- Wong, G.T.F. Removal of nitrite interference in the Winkler determination of dissolved oxygen in sea water. *Marine Chemistry* **2012**, 130-131, 28-32.
- Wong, G.T.F., Li, K.-Y. Winkler's method overestimates dissolved oxygen in seawater: iodate interference and its oceanographic implications. *Marine Chemistry* **2009**, 115, 86-91.
- Wong, G.T.F.; Wu, Y.-C.; Li, K.-Y. Winkler's method overestimates dissolved oxygen in seawater: hydrogen peroxide interference and its implications. *Marine Chemistry* **2010**, 122, 83-90.
- Zulkowsky, K. Ueber eine jodometrische Bestimmung der Chromsäure. *Journal für praktische Chemie* **1868**, 103 (1), 351-363.
- Zuman, P.; Elving, P.J. Jaroslav Heyrovsky: Nobel Laureate. *Journal of Chemical Education* **1960**, 37 (11), 562-567.

CONCLUSIONES

1. El lenguaje retórico de la química ejerce un papel fundamental como soporte de la química en la Sociedad, contribuyendo a hacer valer sus métodos y procedimientos y a reforzar su imagen pública
2. La industria demanda productos químicos, naturales o sintéticos cuya calidad se precisa controlar, correspondiendo al análisis favorecer la investigación teórica y prestar un servicio, aportando datos acerca de su composición.
3. Los farmacéuticos han sido elementos activos en la constitución de importantes Sociedades científicas, y en su funcionamiento y gestión, perteneciendo en muchos casos a prestigiosas Academias, de ciencias y de medicina.
4. La farmacia ha sido uno de los aspectos olvidados de la química, omitiéndose en los estudios la importante contribución de boticarios y médicos formados químicamente. Los farmacéuticos contextualizan y comunican el conocimiento químico de la época.
5. Los ejemplos de Descroizilles, Curaudau, Mohr y otros nos trasladan las dificultades de los personajes ajenos a entornos académicos, para ocupar un lugar en la historia, escrita hasta hace poco por químicos pertenecientes al “establishment”.
6. La volumetría emerge con fuerza a lo largo del siglo XIX, y su popularidad se deriva de la facilidad de aplicación y sencillez con respecto a la gravimetría, contribuyendo a resolver problemas en el ámbito de la industria y de la salud pública.
7. El círculo de influencia de la volumetría se circunscribe originalmente a autores franceses apareciendo gradualmente en escena otros que cursan estudios en Francia, y que a su regreso implantan los nuevos métodos.
8. La obra de Poggiale, el Nestor de la farmacia militar “*Traité d’Analyse Chimique par la Méthode des Volumes*” (1858) debe considerarse un referente, a pesar de no ser mencionada por Rancke-Madsen o Szabadváry.
9. El papel jugado por los farmacéuticos en la creación y desarrollo del análisis volumétrico es relevante, en diferentes países y en diferentes entornos, jugando un papel decisivo en la puesta a punto y desarrollo de los métodos.
10. Los libros de volumetría, escritos por autores farmacéuticos, ejercen una labor divulgadora, que junto al éxito conseguido por determinados métodos, van a ayudar notablemente a la consolidación de esta nueva rama del análisis.

